

SÉRIE A, N° 246

N° D'ORDRE

873.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. A. PONSOT,

Ancien élève de l'École Normale spéciale,
Agréé de l'Enseignement secondaire spécial.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA CONGÉLATION DES SOLUTIONS
AQUEUSES ÉTENDUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 mars 1896, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*
LIPPMANN, } *Examineurs.*
BOUTY, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1896

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. A. PONSOT,

Ancien élève de l'École Normale spéciale,
Agrégré de l'Enseignement secondaire spécial.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA CONGÉLATION DES SOLUTIONS
AQUEUSES ÉTENDUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le mars 1896, devant la Commission d'Examen.



MM. FRIEDEL, *Président.*
LIPPMANN, *Examineurs.*
BOUTY,

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1896

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

MM.		
Doyen.....	DARBOUX, Professeur....	Géométrie supér.
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique phys. et expérimentale.
Professeurs.....	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie. Physiol. comparée.
Professeurs adjoints.....	JOLY.....	Chimie.
	PELLAT.....	Physique.
	KOENIGS.....	Cinématique.
	PAINLEVÉ.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR G. LIPPMANN,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A. PONSOT.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

LA CONGÉLATION

DES

SOLUTIONS AQUEUSES ÉTENDUES.

I. — HISTORIQUE.

Les premiers travaux entrepris sur la congélation des solutions aqueuses sont dus à Blagden et datent du siècle dernier (1788). Leur résultat le plus important est contenu dans la loi approchée suivante, connue sous le nom de *loi de Blagden* :

L'abaissement du point de congélation d'une solution est proportionnel au poids du sel dissous dans un poids fixe d'eau ⁽¹⁾.

Blagden montre qu'il y a, pour chaque sel, un point de congélation minimum où la solution est saturée et où elle se solidifie peu à peu : ce point est le même que celui de la fusion de la masse solide obtenue, ou encore la plus basse température qu'on peut atteindre en mélangeant ce sel avec de la glace. Ce dernier résultat avait été donné antérieurement par Deluc.

⁽¹⁾ Voir la Bibliographie, p. 113.

Blagden avait observé que les solutions peuvent présenter une sursaturation de glace, qu'une parcelle de glace ajoutée la fait cesser, qu'une parcelle de sel ne produit pas le même effet.

Plus tard, Despretz complète cette observation : lorsque la sursaturation cesse, la température monte très vite, puis elle devient stationnaire et constante, quel que soit l'abaissement primitif. Il prend cette température pour le point de congélation de la solution, et cette manière très simple de déterminer ce point a été employée depuis par tous les savants.

Dufour (1860), ayant cru pouvoir conclure de ses expériences qu'il n'y a jamais une séparation complète du sel et du liquide dissolvant dans la congélation de ce dernier, cette question est l'objet de recherches nouvelles de la part de Rüdorff (1864). Ce dernier savant conclut que, dans les solutions non saturées, la glace qui se forme peut emprisonner de la solution saline entre ses lamelles, et qu'il n'y a pas, comme Dufour l'affirme, formation de cristaux de glace et de cristaux de sel.

Guthrie (1875) trouva que, dans la congélation des solutions saturées, le sel et l'eau forment un composé défini, un cryohydrate.

En 1889, M. Raoult écrivait : « Si dans les dissolutions, la partie qui se solidifie la première est constituée par le dissolvant pur, peut-être n'en est-il pas tout à fait ainsi dans les solutions concentrées. »

Mes premières recherches sur les solutions ont eu pour but d'élucider complètement cette question : j'espère avoir réussi.

Rüdorff a cherché le premier à éclairer la nature des corps en solution par la congélation.

Pour lui, toutes les solutions qui suivent la loi de Blagden, ou même celles pour lesquelles le quotient de l'abaissement par le poids du corps dissous, c'est-à-dire

le *coefficient d'abaissement*, oscille autour d'une certaine valeur, contiennent le corps dissous à l'état anhydre. Il pense, au contraire, que les corps, pour lesquels le coefficient d'abaissement croît avec la concentration, existent dans leurs solutions à l'état d'hydrates définis.

Le point de départ de cette idée résulte de l'observation suivante : une parcelle de glace peut faire cesser la surfusion d'une solution, une parcelle solide d'un sel hydraté ne le peut pas, d'où l'eau de cristallisation d'un sel n'a pas d'effet sur la congélation; réciproquement, quand celle-ci se produit, elle ne peut entraîner la solidification de l'eau unie au sel. Si donc un sel s'hydrate en solution, le dissolvant diminue de poids; de là un abaissement plus grand.

En exprimant que l'abaissement est proportionnel au poids de sel hydraté dissous dans 100^{gr} d'eau libre, on peut calculer l'hydratation du sel.

De Coppet et, plus tard, M. Raoult compléteront cette étude en considérant le cas où le coefficient d'abaissement décroît avec la concentration.

Si l'on multiplie le coefficient d'abaissement par le poids moléculaire du corps dissous, on a le coefficient d'abaissement moléculaire, ou simplement l'*abaissement moléculaire*.

De Coppet, à qui l'on doit des travaux très étendus sur la congélation des solutions aqueuses, recherche l'abaissement moléculaire produit par un certain nombre de corps. Il fait cette remarque importante que les substances salines de même constitution chimique ont même abaissement moléculaire; mais il ne trouve aucun lien entre cet abaissement et la constitution : ce sera l'œuvre de M. Raoult.

Ce dernier savant a donné une extension considérable à l'étude des congélations qu'il a appelée *cryoscopie*.

Il établit d'abord les lois générales suivantes :

1° *Tout corps solide, liquide ou gazeux, en se dissolvant dans un composé défini liquide, capable de se solidifier, en abaisse le point de solidification.*

2° *Dans tous les dissolvants autres que l'eau, les abaissements moléculaires de congélation des corps en solution étendue se rapprochent de deux valeurs moyennes, variables suivant la nature du dissolvant, et dont l'une est double de l'autre.*

Il appelle le plus grand abaissement *abaissement normal* parce qu'il est observé le plus souvent.

Ces abaissements normaux sont, pour les corps suivants :

Acide formique...	29	Benzine.....	49
» acétique....	39	Nitrobenzine.....	73

Pour l'eau, il prend, pour abaissement moléculaire normal, la *plus petite* valeur, celle donnée par les substances organiques, soit 18,5 ; les matières salines donnant des abaissements moléculaires variant de 34 à 45.

Si l'on divise l'abaissement moléculaire normal d'un corps dans un dissolvant, on obtient l'abaissement normal produit par une molécule de corps dans 100 molécules dissolvantes.

3° *Cet abaissement moléculaire normal a à peu près la même valeur pour tous les dissolvants.*

Il varie de 0°, 58 à 0°, 65. L'eau toutefois donne 1,04.

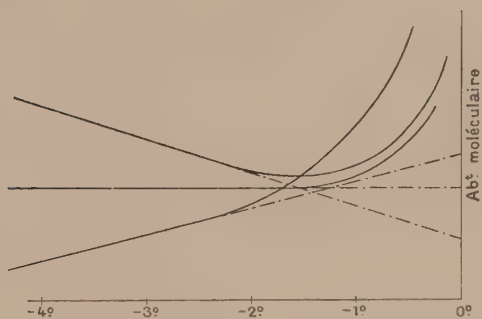
M. Raoult entreprend alors une étude plus complète de la congélation des solutions des acides, des bases, des sels alcalins, des sels des métaux biatomiques, etc.

Pour chaque corps dissous, il établit la courbe des abaissements moléculaires en fonction de la concentration ou de l'abaissement observé ; il prend pour poids moléculaire celui du sel anhydre.

Il remarque que toutes les courbes ressemblent plus ou moins à des arcs d'hyperbole tournant leur convexité du côté de l'axe des abscisses, et qu'on peut y distinguer

deux parties : une première, curviligne, indiquant que l'abaissement moléculaire subit une diminution assez rapide, à mesure que la concentration croît ; une deuxième,

Fig. 1.



sensiblement rectiligne ; cette dernière pouvant être parallèle à l'axe des abscisses, s'en rapprocher ou s'en éloigner.

Dans la grande majorité des cas, c'est entre les abaissements de 0° , 5° et 4° qu'on observe cette partie rectiligne ; la concentration correspondante varie de $\frac{1}{4}$ de molécule à 1 molécule par litre. M. Raoult admet qu'entre ces limites de concentration les sels conservent le même état dans leurs solutions aqueuses.

Il convient donc de comparer les abaissements moléculaires entre ces limites. Pour cela, M. Raoult propose de déterminer l'abaissement moléculaire à -2° et à -4° , afin d'avoir deux points de la ligne des abaissements moléculaires, et de prolonger cette ligne jusqu'à sa rencontre avec l'axe des ordonnées : l'ordonnée à l'origine représente la valeur qu'atteindrait l'abaissement moléculaire, si, la solution devenant infiniment étendue, la constitution du corps dissous demeurerait cependant la même que dans la partie rectiligne. Cette valeur est l'*abaissement moléculaire limite*.

Résultats : 1° Les matières organiques, les bases faibles, les acides faibles donnent un abaissement moléculaire très rapproché de 19, quelles que soient leur solubilité, leur fonction chimique, leur constitution.

2° L'abaissement moléculaire d'un sel à acide fort monobasique ou bibasique est la somme des abaissements moléculaires de ses ions, c'est-à-dire des radicaux électropositifs et électronégatifs dont la théorie électrochimique y suppose l'existence.

Les abaissements de ces ions ou radicaux sont :

Électronégatifs monoatomiques.	19;	biatomiques...	9
Électropositifs	» . 16;	» ...	8

Les abaissements des radicaux monoatomiques sont deux fois plus grands que ceux des radicaux biatomiques.

L'application la plus importante des travaux de M. Raoult consiste dans la détermination de la valeur approchée du poids moléculaire d'une substance organique, ce qui permet de choisir, entre plusieurs valeurs déduites de l'analyse chimique, celle qui se rapproche le plus de cette valeur approximative.

Si α est l'abaissement produit par 1^{er} d'un corps dans 100^{es} de dissolvant, de benzine par exemple, le poids moléculaire de ce corps est $49 : \alpha$; si l'on a employé l'acide acétique comme dissolvant, $39 : \alpha$; avec l'eau, $18,5 : \alpha$.

Cette détermination s'applique aux substances minérales; toutefois, l'emploi de l'eau permet seulement de déterminer l'atomicité d'un métal ou la basicité d'un acide.

M. Raoult a été conduit, par ses résultats, à émettre des vues sur l'état des corps dans leurs solutions aqueuses.

De ce fait que les sels à base forte et à acide fort abaissent le point de congélation de l'eau, comme si leurs ions étaient simplement mélangés, tandis que les éthers

produisent tous sensiblement le même abaissement moléculaire voisin de 19, quelle que soit l'atomicité de l'acide et de l'alcool générateurs, M. Raoult conclut que *les véritables sels dissous dans l'eau ont une constitution spéciale*.

Cette conclusion avait déjà été énoncée par d'autres savants, notamment par Favre et Valson.

M. Raoult, comme ces savants, pense que pour les concentrations où la ligne du coefficient d'abaissement est une droite, les sels dissous dans l'eau y existent dans un état de semi-décomposition, dans lequel leurs éléments constitutifs seraient, sinon dans un état de liberté complète, du moins à un état d'indépendance réciproque, quant aux actions physiques qu'ils exercent sur le dissolvant.

Quant aux actions chimiques, M. Raoult pense que, si la ligne du coefficient d'abaissement s'éloigne de l'axe des abscisses, le sel est hydraté en solution; quand elle lui est parallèle, il est anhydre; quand elle s'en rapproche, il y a formation de molécules doubles.

Lorsque la concentration est plus faible, M. Raoult pense que la matière dissoute est partiellement dissociée, ce qui accroît le nombre de molécules agissantes. Mais il ne précise pas quel est ce genre de dissociation que montreraient, non seulement les sels, mais encore d'autres substances, telles que le sucre, l'acide acétique, l'alcool.

Cette idée sera précisée plus tard par Arrhénius. M. Raoult abandonne, en 1886, ses travaux sur les congélations; il croit cette question élucidée suffisamment.

Elle est, au contraire, reprise à l'étranger, surtout en Allemagne, où elle prend un grand développement, à la suite de la publication d'un Mémoire fondamental de *Van't Hoff*: *Sur les lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous*.

On peut considérer, dans ce Mémoire, deux parties : la première comprend la recherche des lois de l'équilibre des corps à l'état gazeux ; la deuxième, l'extension de ces lois aux solutions diluées.

Pour légitimer cette extension, Van't Hoff compare, à la force élastique des gaz, la *pression osmotique* des solutions ; l'idée n'était pas nouvelle, elle avait été émise quinze ans auparavant par M. Rosenstiehl.

Mais elle n'avait pu être développée, car les faits expérimentaux manquaient.

Pfeffer combla cette lacune : ayant réalisé des parois semi-perméables dans les phénomènes d'osmose, laissant passer le dissolvant, mais s'opposant au passage du corps dissous, il mit une solution aqueuse de sucre dans un vase à parois semi-perméables, ferma ce vase par un bouchon traversé par un tube permettant la communication avec un manomètre, plongea ce vase dans l'eau et mesura la pression maximum ou d'équilibre développée dans la solution par l'entrée de l'eau extérieure. Il trouva que cette pression était proportionnelle à la concentration et croissait avec la température.

Van't Hoff établit, de plus, avec les données de Pfeffer, que cette pression était égale à celle que le sucre exercerait sur les parois du vase, s'il avait l'état gazeux et suivait, sous cet état, les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

De là à admettre que cette pression osmotique était due au corps dissous agissant comme un gaz dans le dissolvant n'ayant d'autre rôle que celui de permettre cet état gazeux, il n'y avait qu'un pas.

Appliquant les principes de la Thermodynamique au phénomène d'osmose, qui devient réversible sous la pression osmotique, Van t'Hoff montra que toutes les substances dont la dissolution suit la loi de Henry devaient développer dans leurs solutions *une pression osmotique*

égale à la pression gazeuse qu'ils auraient dans le même volume. (Loi de Van't Hoff.)

Les autres substances donnent une pression osmotique différente, et l'on peut écrire, en général,

$$\pi V = i p V = i R_s T;$$

π pression osmotique, p pression gazeuse, V volume occupé par 1^{gr} de corps dissous, R_s constante pour ce corps, T , température absolue; i coefficient de proportionnalité, variable avec la nature du corps dissous.

Van't Hoff établit des relations entre ce coefficient i et la diminution relative de la tension de vapeur d'une solution, l'abaissement du point de congélation, le coefficient isotonique; et il montra que les valeurs de i trouvées de ces trois manières étaient concordantes.

Pour toutes les substances organiques, les corps non électrolytiques, i est très voisin de 1; mais, pour les sels, les corps électrolytiques, i peut varier de 1 à 4. Van't Hoff signale ce dernier cas comme une anomalie.

C'est pour la faire disparaître qu'Arrhénius imagine l'hypothèse de la dissociation électrolytique des sels dans leurs solutions aqueuses.

Reprenant une hypothèse émise en 1857 par Clausius, pour expliquer les phénomènes de l'électrolyse, Arrhénius suppose qu'un sel en solution peut être dissocié en ses ions : totalement, à la limite extrême de dilution, et de moins en moins lorsque la dilution est plus faible. Il admet que ces ions sont indépendants.

Alors, envisageant la pression osmotique comme due au choc des plus petites parties libres du corps dissous contre les parois du vase contenant la solution, il admet que chaque ion libéré a le même rôle qu'une molécule non dissociée et à l'état gazeux; par suite, dans la relation de Van't Hoff, $i = \frac{\pi}{p}$ = le rapport du nombre total de

molécules non dissociées et d'ions libres au nombre de molécules qu'il y aurait si aucune n'était dissociée.

Pour trouver i , Arrhénius suppose que chaque ion a le même pouvoir d'abaissement du point de congélation que chaque molécule non dissociée (comme pour la pression osmotique); par suite, l'abaissement moléculaire observé divisé par 18,5 donne la valeur de i .

Il considère aussi la conductibilité moléculaire des solutions. Kohlrausch a montré que la conductibilité moléculaire d'une solution d'un sel tend vers une limite fixe pour chaque sel, quand la dilution croît. M. Bouty a montré que cette valeur est la même pour tous les sels si l'on remplace la molécule par l'équivalent électrochimique et quand l'électrolyse est normale, ce qui se concilie avec la loi de Faraday.

Arrhénius suppose que, à cette limite, la dissociation en ions est complète; l'électricité ne se déplaçant que lorsqu'elle est portée par les ions, cela revient à dire qu'au point de vue de la conductibilité toutes les molécules dissociées sont actives. Dans les solutions concentrées, les molécules non dissociées ne participent pas au courant et sont inactives.

Arrhénius appelle *coefficient d'activité* le rapport de la conductibilité moléculaire observée à la conductibilité limite; il est égal au rapport du nombre de molécules dissociées au nombre de molécules total, ce qui permet de déduire i .

Les valeurs de i obtenues par la congélation et la conductibilité sont du même ordre de grandeur, elles coïncident rarement; les différences, pour les corps qu'Arrhénius regarde comme réguliers, peuvent atteindre 15 à 20 pour 100; pour les autres, 70 à 80 pour 100.

Arrhénius fait remarquer que la détermination des conductibilités a été faite de 18° à 25°, et que c'est là la cause des différences observées; il conclut alors :

1° *Les électrolytes se dissocient totalement en ions à la limite extrême de la dilution.*

2° *La loi de Van't Hoff s'applique à tous les corps.*

Les vues d'Arrhénius ont été attaquées par Wiedemann qui montre que les propriétés additives des composants d'un corps ne se trouvent pas seulement chez les corps dissous, mais encore chez ces même corps à l'état solide ou à l'état liquide.

Il trouve que le phénomène de la conductibilité est très complexe et ne peut être ramené à la simplicité que lui prête Arrhénius.

L'année suivante (1889) Arrhénius apporte à l'appui de son hypothèse les résultats de ses expériences personnelles sur l'abaissement du point de congélation des solutions de quarante corps. Il n'y a pas de concordance entre les valeurs de i qu'il déduit et celles tirées des conductibilités; pour certains corps, le rapport de ces deux valeurs croît avec la concentration; pour d'autres, il décroît.

De plus, l'abaissement moléculaire limite devrait égaler $18,5 \times$ le nombre d'ions de la molécule. Arrhénius trouve parfois de grandes différences, qu'il attribue à des erreurs expérimentales.

Les vues d'Arrhénius étaient loin d'être appuyées par ces résultats; néanmoins, elles furent adoptées par un grand nombre de savants, et conduisirent à des recherches originales.

Traube, Eykman, Pickering, Jones, Loomis, Nernst et Abegg, Lewis, etc. recommencèrent la détermination de l'abaissement moléculaire de solutions aqueuses.

Traube trouva que l'abaissement moléculaire, ayant une valeur minimum pour une certaine concentration, croît extraordinairement avec la dilution. Ainsi, pour $\frac{1}{128}$ de molécule par litre, l'abaissement moléculaire de KCl est 52,5; de K_2SO_4 : 75,5; de $Mg SO_4$: 44,8.

A la limite, les nombres trouvés seraient extrêmement différents de ceux exigés par l'hypothèse d'Arrhénius, aussi est-elle combattue par Traube.

Eykman étudie seulement les solutions de sucre de canne; comme plus tard Loomis, il trouve que l'abaissement décroît quand la dilution augmente; qu'il est à la limite voisin de 19,7. Les autres savants trouvent, au contraire, un minimum pour une certaine concentration.

Arrhénius : valeur minimum	22,5	;	limite	37,1
Pickering	»		18,6	» 23,2
Raoult	»		20,4	» 36,8 (1886)
»	»		19,8	» 20,9 (1892)
Jones	»		19,5	» 24,5

Ce dernier est celui de tous les expérimentateurs dont les résultats, assez nombreux, se rapprochent le mieux de ceux exigés par l'hypothèse d'Arrhénius; mais il y a beaucoup d'exceptions. En particulier, toutes les substances organiques ont un abaissement moléculaire limite notablement plus grand que 18,5; par exemple : l'alcool 25,5, l'urée 23,2, etc.

Ces substances présentant, d'ailleurs, pour une concentration assez faible, un minimum d'abaissement moléculaire, il en résulterait que dans leurs solutions de concentration, encore plus faibles, ces corps seraient dissociés. En quoi consisterait cette dissociation? Serait-elle analogue à celle des sels?

L'hypothèse d'Arrhénius est donc en contradiction avec les résultats expérimentaux qui viennent d'être énumérés.

Tous ces résultats ont cependant un trait commun. La courbe représentative des abaisssements moléculaires est régulière, et les écarts expérimentaux avec cette courbe sont considérés comme provenant d'erreurs accidentelles.

Un seul expérimentateur, Pickering, ne partage pas

cette opinion : pour certains corps, il donne une courbe des abaissments moléculaires présentant des points anguleux, et il pense que ces points anguleux correspondent à un changement dans la nature du corps en solution.

Avec Mendeleef, il considère le phénomène de la dissolution, comme consécutif à une combinaison : dans l'eau, il se forme des hydrates ; il n'existe au plus que *deux hydrates* simultanément.

Quand la concentration croît, l'hydrate le plus riche en eau diminue, et l'autre augmente ; pour une certaine valeur de la concentration, le premier hydrate peut disparaître complètement ; cette concentration représente donc la composition du seul hydrate qui reste ; pour une concentration plus grande, il se forme un nouvel hydrate moins riche en eau que les précédents.

Les points anguleux correspondent à la disparition d'un hydrate.

D'après ces idées, Pickering donne pour NaCl des hydrates à 3240, 1260 et 263 molécules d'eau ; pour SO^4H^2 , 17 hydrates et les hydrates de CaCl^2 , HIO , AzO^3H , HCl .

La plupart des savants admettent l'existence d'hydrates en solution pour un grand nombre de corps, mais ils n'adoptent pas les mêmes vues sur ce sujet.

M. Berthelot envisage les solutions salines comme renfermant des hydrates salins tantôt stables, tantôt dissociés ; souvent, *plusieurs* de ces hydrates existent au sein d'une même liqueur, parfois même ils existent avec le sel anhydre.

Dans les sels à acide faible et à base faible, le sel tend en outre à se séparer en base et en acide ; ces derniers peuvent s'hydrater, former des sels acides ou basiques, chacun de ces hydrates et de ces sels nouveaux étant susceptible encore de dissociation (hydrolyse).

Les idées de Pickering et de M. Berthelot sont très différentes de celles exposées auparavant.

Mais cette divergence de vues étonne beaucoup moins que la différence notable des résultats obtenus, par les expérimentateurs, dans la détermination du point de congélation des solutions aqueuses d'un corps donné. On l'a vu notamment pour le sucre (p. 12), et cette remarque sera encore mise en évidence plus tard. C'est elle qui m'a conduit aux recherches expérimentales et théoriques faisant l'objet de cette thèse.

II. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.

Ces recherches comprennent :

1° L'examen de la nature des corps qui se séparent dans la congélation ;

2° L'exposé et la réalisation d'une nouvelle méthode pour déterminer le point de congélation d'une solution ;

3° L'application de cette méthode aux solutions étendues.

1° *Nature des corps qui se séparent dans la congélation.*

CRYOSELS (CRYOHYDRATES).

J'ai d'abord étudié ce qui se passe dans la congélation des solutions saturées.

Blagden, Dufour, Rüdorff, de Coppet s'étaient déjà occupés de cette question et étaient arrivés à des vues contradictoires.

En 1875, Guthrie, mettant en présence du chlorure de sodium et de la glace, observa que la température du mélange s'abaissait jusqu'à -21° . Il recueillit la partie liquide produite par ce mélange et la fit congeler. Cette congélation se fit à -21° , et, pendant tout le temps de cette congélation, la température resta invariable.

Il observa que la partie solidifiée était formée d'aiguilles

d'apparence homogène. La composition en eau et sel des deux parties liquide et solide resta la même.

Pour ces raisons, il admit l'existence d'un composé défini, comprenant toute l'eau de la solution ; il l'appela *cryohydrate*, en raison des circonstances de sa formation. Il établit la formule d'un certain nombre de ces cryohydrates, exemple : $2\text{NaCl}, 21\text{H}^2\text{O}$. — $\text{KOzO}^5, 89, 2\text{H}^2\text{O}$.

En 1877, Guthrie montra que les cryohydrates pouvaient être obtenus d'une autre manière ; si, par exemple, on refroidit une solution saturée d'azotate de potasse, le sel cristallise d'abord ; mais, lorsque la concentration s'est abaissée à 11,2 pour 100 et la température à $-2^{\circ},6$, il se forme une masse cristalline : c'est le cryohydrate.

Si l'on refroidit une solution étendue en présence de la glace, la solution se concentre, et à $-2^{\circ},6$ la masse cryohydratique se produit.

Pfaundler fit remarquer que, pour lui, les cryohydrates, par suite même de cette nouvelle manière de les obtenir, ne devaient être autre chose que des mélanges de glace et de sel.

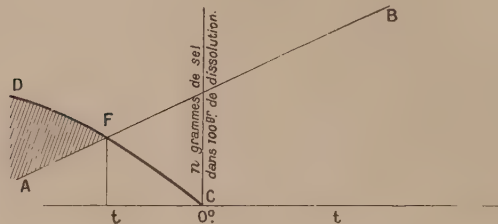
Son élève, Offer, fit des recherches sur ce sujet, mais elles n'aboutirent pas à une conclusion formelle ; de telle sorte que les opinions étaient partagées, avant mes expériences.

Le point cryohydratique est une température qu'on peut concevoir comme donnée par la rencontre de deux lignes : l'une dont les ordonnées représentent à chaque température (abscisses) la concentration maximum de la solution, celle qui est établie en présence de sel solide ; l'autre dont les ordonnées représentent, à chaque température, la concentration minimum de la solution, celle qui est établie en présence de glace. La concentration, au point de rencontre des deux courbes, est la concentration cryohydratique. A une température inférieure au point cryohydratique d'un sel, aucune solution de ce sel n'est

stable. En particulier, celle qui a la concentration cryohydratique.

Si on lui ajoute une parcelle de glace, il s'y forme des aiguilles transparentes plus légères que la solution; on

Fig. 2.



peut supposer, mais non affirmer, qu'elles sont formées de glace pure.

En évaporant une partie de cette solution au point cryohydratique, on obtient des cristaux du sel qui s'y trouve en solution. Si l'on ajoute quelques-uns de ces cristaux dans une autre partie de la solution refroidie lentement et très peu au-dessous du point cryohydratique, il se forme du sel cristallisé; mais ce phénomène ne se produit pas toujours seul; des aiguilles plus légères que la solution se forment en abondance, et c'est de la glace.

Ces expériences toutefois ne sont pas concluantes, car la nature des corps solides n'est pas établie. D'autre part, on ajoute de la glace et du sel à la solution. On peut se demander ce qui se passe quand il y a solidification en masse de la solution cryohydratique, après surfusion.

Pour élucider cette question, j'ai eu recours à l'examen microscopique, et, pour rendre les résultats plus nets, j'ai d'abord examiné des solutions de sels colorés: le permanganate de potasse, le sulfate de cuivre, le bichromate de potasse.

Pour cet examen, on entoure le tube d'un microscope

et la préparation cryohydratique par un mélange réfrigérant.

Avec la solution de permanganate de potasse, aussitôt que la surfusion cesse, on voit se produire des aiguilles *transparentes*, absolument incolores, aux contours rectilignes ou arrondis, généralement en arborescences : c'est de la glace pure ; entre ces aiguilles se trouve une masse colorée encore liquide ; mais au bout de quelques instants il se forme presque subitement dans cette masse des aiguilles très colorées, très fines, en éventails ou en faisceaux : ce sont des cristaux de permanganate ; l'espace intermédiaire entre ces cristaux est incolore. Ces cristaux sont d'autant plus petits que la solidification s'est faite plus rapidement.

Si l'on élève la température, une partie de la glace fond, redissout une partie des aiguilles du sel ; par un refroidissement lent, les aiguilles salines qui ont subsisté s'accroissent. Par plusieurs opérations identiques on obtient des cristaux de plus en plus gros.

Avec des sels incolores, azotate et sulfate de potassium, azotate de plomb, sulfate d'aluminium, alun, j'ai employé la lumière polarisée : la glace redonne la lumière éteinte par deux nicols croisés, et les cristaux tantôt éteignent la lumière, tantôt prennent des couleurs très vives.

J'ai pu conserver des préparations de ces cristaux ; pendant l'hiver 1894-1895 j'ai exposé les préparations congelées dans l'air sec et froid ; la glace s'est évaporée.

J'ai pu comparer ces cristaux à ceux obtenus à la même température, par évaporation de la solution (il s'en forme quelquefois sur les bords de la préparation). Je n'ai remarqué entre les uns et les autres aucune différence.

Je n'ai pas poussé plus avant cette étude (1), le but que je poursuivais était atteint.

(1) D'après M. Wyrouboff, un grand nombre d'hydrates salins encore inconnus pourraient être observés aux basses températures.

Les cryohydrates de Gütthrie n'existent pas : ce sont des mélanges de glace pure et d'un sel solide. Le sel peut être anhydre : azotate de potassium ; ou hydraté : sulfate de cuivre. Dans ce dernier cas, c'est un hydrate défini avec un nombre entier et généralement petit de molécules d'eau, unies à une molécule de sel. C'est le même que celui qu'on obtiendrait par évaporation à cette température.

Pour éviter toute confusion, il est bon de supprimer le mot *cryohydrate* ; il peut être remplacé par celui de *cryosel*.

Il me paraît naturel d'admettre que, au point de formation du cryosel, une solution est un mélange liquide d'eau et de sel peut y cristalliser.

Température de formation et composition d'un cryosel. — Pour déterminer la température, on mettra dans une éprouvette une solution étendue ou saturée d'un sel, on la refroidira en agitant en même temps. Si le refroidissement est rapide, la température pourra s'abaisser bien au-dessous de celle de la formation du cryosel ; cela arrivera surtout si l'on est parti d'une solution étendue, la concentration sera aussi plus grande que celle du cryosel ; cela indique un retard dans la cristallisation du sel. Mais lorsqu'il y aura sur les parois de l'éprouvette une couche épaisse de cryosel, la température remontera et atteindra une valeur maximum qui restera constante, tant qu'il y aura de la solution à solidifier : c'est la température cherchée.

Pour éliminer complètement l'influence du rayonnement, le réservoir du thermomètre sera plongé profondément dans la solution ; on fera la lecture quand le bain extérieur sera à la même température.

On decantera alors la partie liquide, pour en déterminer la composition.

La détermination de la température de formation d'un

cryosel peut être très utile pour distinguer un sel d'un autre. Cette température dépend de la pression extérieure et surtout des impuretés du sel.

La constance dans la température peut être utilisée dans des recherches physiques : j'ai employé dans ce travail des bains de cryosels pour comparer des thermomètres, et pour obtenir un équilibre entre la glace et une solution (1).

CONGÉLATION DES SOLUTIONS ÉTENDUES

(Il s'y forme de la glace pure).

J'ai aussi examiné au microscope les solutions étendues en congélation; il s'y forme de la glace pure; mais les aiguilles et les lamelles de glace emprisonnent une partie de la solution qui reste liquide, tant que la température est supérieure à celle de la formation du cryosel. Les lamelles de glace sont si minces que, dans une préparation, il peut s'en former plusieurs l'une au-dessus de l'autre, avec de la solution interposée entre elles.

L'étude des congélations confirme ce résultat :

J'ai fait plusieurs fois l'expérience suivante : je prends une éprouvette d'eau distillée; j'en produis la surfusion, puis la congélation, je produis une gaine de glace sur la paroi; j'ajoute de la solution saturée d'un sel, je transporte l'éprouvette dans mon appareil à congélation; j'attends une température constante; je décante, je dose le sel dans 10^{es} de solution.

Je répète la même expérience avec des quantités va-

(1) L'étude des cryosels peut être étendue à presque tous les corps solubles dans l'eau. On peut aussi employer d'autres dissolvants que l'eau.

L'ébullition des solutions saturées, la distillation de mélanges liquides volatils à température constante sont des phénomènes qu'on peut rapprocher de celui de la formation des cryosels : la pression a une influence analogue sur chacun d'eux.

riables de solution saturée, afin d'obtenir une courbe des abaissements en fonction de la concentration.

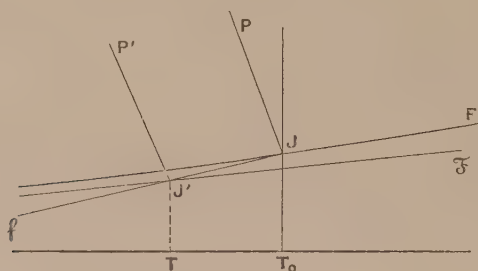
Si j'ajoute d'abord de la solution saturée avant la congélation, l'expérience continuant comme précédemment, j'obtiens une courbe des abaissements qui se confond avec la précédente.

Cela prouve que, dans le dernier cas, le produit de la congélation est aussi de la glace pure.

*2^e Nouvelles méthode pour l'étude de la congélation
des solutions aqueuses.*

On sait, d'après les travaux de Thomson et d'autres savants, que les courbes des tensions de vapeur F de l'eau et de la glace f sont différentes et qu'elles se coupent

Fig. 3.



en un point J , commun avec la courbe des pressions minimum P amenant la fusion de la glace : ce point est appelé *point triple*.

Les propriétés physiques de l'eau sont modifiées quand elle contient des corps en dissolution.

1^o La tension maximum de la vapeur d'eau d'une solution $\mathcal{F}$ est à toutes les températures $<$ que celle de l'eau pure F ; mais les courbes des tensions $\mathcal{F}$ et F ont, en général, la même forme, surtout pour les solutions

étendues; d'où la courbe des tensions $\mathcal{F}$ doit couper celle des tensions f de la glace.

2° Lorsque l'eau d'une solution se congèle, le volume augmente; d'où la pression s'oppose à la congélation, elle abaisse le point de congélation; de même que pour l'eau et la glace, la courbe des pressions de fusion de la glace dans la solution est distincte de celles des tensions de vapeur $\mathcal{F}$ et f ; et elle les coupe en leur point de rencontre J' .

En effet, à la température correspondant à ce point J' , on peut amener 1^{er} de glace en solution :

1° En évaporant cette glace; le travail extérieur effectué par ce corps égale $f(v_f - u_f)$; v_f et u_f volumes spécifiques de la vapeur et de la glace.

2° En condensant cette vapeur dans la solution; travail extérieur $f(u'_f - u_f)$, u'_f accroissement de volume de la solution qu'on suppose en grande quantité afin que f ne change pas.

On peut ensuite faire sortir cette glace par la congélation; le travail extérieur doit être égal et de signe contraire à la somme des travaux précédents ou $f(u_f - u'_f)$; comme $u_f - u'_f$ est la variation de volume; f est donc la pression sous laquelle la congélation s'est faite d'une manière réversible.

Le point J' est un point triple : c'est la température où la glace est en équilibre de fusion avec la solution sous une pression égale à la tension commune de leurs vapeurs (1).

L'abaissement du point de congélation considéré dans la théorie est la différence de température entre ce point triple et celui de l'eau pure.

Pratiquement, on observe le point de congélation de

(1) Lorsque le corps dissout émet de la vapeur à l'extérieur de la solution, cette vapeur agit comme un gaz quelconque; expérimentalement, il n'y a pas de point triple.

l'eau et celui d'une solution sous la pression atmosphérique. Or, le point de congélation observé par l'eau (0° centigrade) est de $0^{\circ},007$ plus bas que le point triple : le point de congélation d'une solution est plus bas que son point triple de $0^{\circ},007 \pm$ une fraction de cette quantité variable avec la concentration et qu'on ne peut négliger que pour les solutions très étendues. Pour ces solutions l'abaissement observé peut donc être confondu avec l'abaissement théorique. (*Voir* p. 74).

Dans la pratique, on emploie, pour déterminer le point de congélation, une quantité notable de solution; or, à une valeur donnée de la température, il n'y a qu'une seule valeur pour la pression d'équilibre entre l'eau et la glace; par exemple, si une parcelle de glace d'épaisseur très petite est en équilibre de fusion au milieu d'une solution; à un niveau plus élevé, elle s'accroîtra; à un niveau plus bas, elle fondra.

Supposons, dans un milieu imperméable à la chaleur, un vase fermé contenant une certaine quantité de solution surmontée de sa vapeur, et tenant en suspension des paillettes de glace, la température étant telle qu'il y a équilibre de fusion, au milieu de la solution; si l'on agit, de telle sorte que les parcelles de glace montent et descendent alternativement dans le vase, une parcelle de glace tendra à s'accroître dans la partie supérieure de la solution, et à diminuer dans la partie inférieure; si l'on néglige le frottement on comprend qu'il puisse s'établir un régime permanent tel que la température pourra être considérée comme étant la même dans toute l'étendue de la solution; que la glace ne s'accroîtra, ni ne diminuera, et, par suite, que la température sera invariable.

Si le frottement n'est pas négligeable, la chaleur qui en résulte élève la température, fait fondre la glace; il ne peut y avoir de régime permanent.

Dans la réalité, on ne peut négliger le frottement et

l'on ne peut isoler calorifiquement et d'une manière absolue une solution; supposons donc la solution dans un milieu perméable à la chaleur, *mais à température invariable*; cette température étant inférieure à celle de la solution, les parcelles de glace de celle-ci s'accroîtront, la température s'abaissera jusqu'au moment où la quantité de chaleur enlevée par le milieu extérieur dans l'unité de temps sera égale à celle produite par l'agitation; à ce moment, il pourra s'établir un régime permanent : température et concentration invariables.

Inversement, si la température du milieu est supérieure à celle de la solution, les parcelles de glace de celle-ci fondront, la température s'élèvera, atteindra celle du milieu extérieur, la dépassera, et l'on retombera dans le cas précédent (on suppose qu'il y a toujours de la glace).

Pour qu'un régime permanent s'établisse, on doit donc réaliser *un milieu extérieur à température invariable*; c'est la condition essentielle. Il est établi, quand la chaleur produite par l'agitation est enlevée par le rayonnement. Si l'on réduit l'agitation au minimum, on se rapproche beaucoup et l'on atteint presque le cas idéal où le milieu extérieur et l'énergie du frottement n'existent pas, alors :

La température invariable est une température d'équilibre entre la glace et la solution, sous la pression moyenne exercée sur la glace ou, approximativement, sous la pression exercée sur la surface libre de la solution; c'est la température de congélation de la solution dans cette condition de pression.

De là la méthode suivante pour l'étude des congélations : Réaliser un milieu, à température autant que possible invariable, entourant une éprouvette contenant une solution, celle-ci ayant été préparée en partie congelée avec des paillettes de glace, à une température très voisine de celle de ce milieu extérieur. Agiter la solution

autant que possible, dans le sens vertical. Attendre que le régime permanent soit établi. Noter la température de la solution. Décanter la partie liquide. Trouver sa concentration.

L'appareil que j'ai imaginé pour la réalisation de cette méthode se compose des parties suivantes :

Un grand vase cylindrique en métal, contenant de la sciure de bois, laquelle entoure le reste de l'appareil et le protège contre le rayonnement extérieur ;

Un vase cylindrique en verre (3) reposant sur des cales en bois et dans lequel on met un mélange réfrigérant de glace et de sel marin (4) remué par un agitateur en laiton. Ce vase est fermé par un couvercle d'ébonite auquel se trouvent fixées les autres pièces de l'appareil ;

Un vase cylindrique en laiton (5) contenant une solution qui sera refroidie jusqu'à la température de formation de son cryosol.

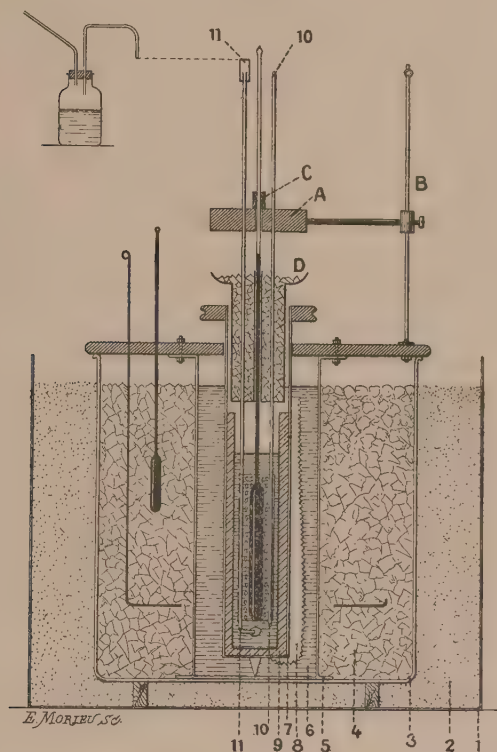
Un vase cylindrique en laiton (7) reposant sur un pivot ; la partie supérieure de ce cylindre traverse le couvercle d'ébonite ; elle est entourée d'un anneau à gorge en ébonite ; une courroie passe dans cette gorge, ce qui permet à un moteur à eau de donner au cylindre un mouvement de rotation.

Une palette dentée en hélice (8), soudée à ce cylindre, agite le liquide dans lequel il se trouve ; les dents usent la glace qui peut être produite sur la paroi interne du vase (5).

Dans le cylindre tournant se trouve l'éprouvette cryoscopique en verre ; elle est entourée de drap, ce qui l'empêche d'osciller et la fixe dans ce cylindre dont elle suit le mouvement de rotation ; ce drap diminue aussi les échanges calorifiques entre le contenu de l'éprouvette et l'extérieur ; il peut être séparé de l'éprouvette par une feuille métallique brillante qui diminue aussi le rayonnement.

Dans la solution contenue dans l'éprouvette plongent : le thermomètre, une tige de verre (10), un tube de verre (11); un tube cylindrique en platine, percé de trous et relié aux deux pièces de verre, entoure le réservoir du

Fig. 4.



thermomètre, le protège contre le rayonnement et contre les chocs. Le tube de verre est recourbé à la partie inférieure, laquelle est enveloppée de flanelle.

Les deux pièces de verre sont fixées en haut, dans un prisme d'ébonite A, serré dans une pince qu'on peut élever ou abaisser le long d'une tige en laiton B. Le ther-

momètre traverse librement cette pièce d'ébonite; il est suspendu à l'aide d'un anneau de caoutchouc C qui s'appuie sur cette pièce d'ébonite A.

Un peu plus bas, les deux pièces 10 et 11 traversent un vase en laiton D qui s'y trouve fixé et qui forme couvercle à l'éprouvette placée dans le cylindre tournant.

Dans ce vase, on met un mélange de glace pilée et d'un sel pulvérisé; ce sel est le même que celui existant en solution autour du cylindre tournant..

Ce vase D est entouré de drap; il ferme, sans frottement nuisible, le cylindre tournant.

Les pièces suspendues dans l'éprouvette y sont immobiles, tandis que cette éprouvette et son contenu sont entraînés par le cylindre tournant; il en résulte une agitation de la solution; les pièces fixes n'étant pas symétriques par rapport à l'axe de rotation, l'agitation n'est pas exclusivement dans le sens horizontal; pour avoir une agitation plus grande dans le sens vertical, il suffit de soulever plusieurs fois de suite le thermomètre.

Quand il y a, sur la paroi interne du vase S, une couche assez épaisse de cryosel solide, la température reste à peu près constante; cette température étant la même dans le vase D, on peut dire que l'éprouvette est entourée par un milieu à température uniforme et constante.

Thermomètres. — J'ai employé trois thermomètres en verre dur, à échelle arbitraire, portant des divisions égales à un demi-millimètre :

1° Deux thermomètres Tonnelot où le dixième d'une division vaut $\frac{4}{170}$ et $\frac{4}{2000}$ de degré environ;

2° Un thermomètre Chabaud où ce dixième vaut $\frac{4}{600}$ de degré environ.

J'ai fait le calibrage de mes thermomètres à deux reprises différentes : une première fois, en me servant d'une loupe placée dans un tube glissant sur la tige thermométrique, j'ai pu opérer très vite et me mettre à l'abri des variations

de température. J'ai rectifié la courbe des corrections obtenue par un nouveau calibrage fait avec une machine à diviser au $\frac{1}{400}$ de millimètre.

La correction de pression intérieure a été déterminée directement (j'en ai déduit la correction de pression extérieure) : le réservoir du thermomètre a été placé dans un tube de verre, avec une partie de la tige, celle-ci étant fixée par deux bouchons de liège dans l'axe du tube et le réservoir ne touchant pas la paroi intérieure de ce tube. Ce dernier a été placé dans l'axe d'une éprouvette remplie d'eau et entourée de flanelle.

Le tout a été exposé à l'extérieur d'un appartement pendant l'hiver; à température constante, j'ai pu faire sept ou huit lectures consécutives avec une loupe, le thermomètre étant alternativement horizontal et vertical. Avant chaque lecture je frappais légèrement, plusieurs fois de suite, sur l'éprouvette, afin de placer le ménisque dans les mêmes conditions.

J'ai fait ainsi un grand nombre de déterminations pour chaque thermomètre : j'ai alors dressé une Table des corrections à effectuer pour ramener une lecture verticale à la lecture horizontale.

A remarquer que, par des chocs répétés, le thermomètre étant horizontal, le ménisque est agité, la pression capillaire devient uniforme et ne dépend plus guère que du diamètre du tube et de la température.

J'ai comparé mon thermomètre Tonnelot au $\frac{1}{170}$ à un thermomètre que M. Pellat a bien voulu me prêter et qui avait été étudié au Bureau international.

Les comparaisons ont été effectuées à $+0^{\circ},055$, $+0^{\circ},045$, $-10^{\circ},928$, $-11^{\circ},034$ et $-15^{\circ},508$, à température constante dans des bains de cryosels en fusion.

Le thermomètre Chabaud au $\frac{1}{600}$ a été comparé au précédent : cette comparaison a porté sur quatre températures maintenues constantes pendant plus d'une demi-

heure à l'aide de bains de cryosels en fusion; pour cela les deux thermomètres ont pu être disposés ensemble dans mon appareil à congélation; les réservoirs, dans l'éprouvette cryoscopique, étant entourés par un tube de cuivre, percé de trous.

Le troisième thermomètre, le plus sensible, a été comparé au thermomètre Chabaud, dans des conditions analogues aux précédentes. La comparaison a porté sur quatorze températures différentes et sur la moitié de la graduation du thermomètre sensible; cette moitié est la seule partie utilisée dans les expériences. La comparaison de ces deux thermomètres a été très satisfaisante et m'a donné la preuve de la justesse de mes corrections de calibrage et de pression intérieure.

Lecture de la température. — Elle est faite à l'aide d'un viseur placé à environ 40^{cm} du thermomètre; on fait deux lectures, en faisant tourner le thermomètre de 180° autour de son axe; on en prend la moyenne; on élimine ainsi le défaut de verticalité du thermomètre. On peut apprécier le $\frac{4}{20}$ de la division. Si l'on recommence de nouvelles lectures, le thermomètre étant plus ou moins vertical que précédemment, on peut assurer la précision de la lecture au $\frac{4}{20}$ de division.

La position du ménisque pour une température constante n'est fixe que si l'on prend certaines précautions. Si, par exemple, on laisse tomber le thermomètre le plus sensible sur son support, le ménisque peut s'affaisser de $\frac{7}{10}$ de division. En soulevant rapidement ce thermomètre, son réservoir étant dans le liquide, le ménisque peut remonter de $\frac{3}{10}$ de division. De plus, dans l'un et l'autre cas, le ménisque se déplace ensuite lentement et tend en général à revenir vers sa position initiale.

J'ai remarqué qu'alors des chocs légers et répétés sur le couvercle d'ébonite le ramenaient toujours à la même position et qu'il y restait fixe; de même une agitation

violente du mélange réfrigérant; les chocs produisent des vibrations des pièces supportant le thermomètre; ce dernier oscille verticalement ce qui place son ménisque dans des conditions identiques.

Une lecture définitive doit être faite, l'agitation dans l'éprouvette ayant cessé.

On soulève lentement le thermomètre pour placer le ménisque dans l'axe du viseur, ce ménisque étant presque toujours caché par le vase D.

Il n'y a pas à faire de correction de colonne émergente; quand une expérience est faite dans de bonnes conditions, on peut soulever le thermomètre plusieurs fois de suite et trouver des résultats identiques.

On fait les corrections de calibrage et de pression intérieure. On ramène aussi les lectures d'une série à la pression sous laquelle a été faite l'observation du zéro de cette série. La hauteur du liquide dans l'éprouvette étant toujours la même, la densité toujours très voisine de 1, le thermomètre y étant toujours plongé également, il n'y a pas de ces corrections à faire. Une dernière correction donne la température dans l'échelle du thermomètre à hydrogène.

Perfectionnements de l'appareil. — Il ne suffit pas de faire une lecture thermométrique : il faut que cette lecture donne bien la température du liquide où se trouve plongé le thermomètre.

Les conditions pour réaliser la méthode de congélation sont pour cela nécessaires et suffisantes; mais, comme elles ne sont pas toujours remplies rigoureusement, j'ai cherché à éviter les causes d'erreurs d'après les remarques suivantes :

Lorsque, dans l'éprouvette cryoscopique, se trouvent de l'eau et de la glace agitées d'une manière régulière, le milieu extérieur étant à une température plus basse, mais constante, le thermomètre dans l'éprouvette peut

indiquer une température constante pendant longtemps, ce qui indique aussi une température invariable pour l'eau.

Mais la température donnée par le thermomètre n'est pas le zéro centigrade; en effet, cette température dépend de celle du milieu extérieur (leurs variations sont de même sens) et de la rapidité de l'agitation.

Lorsque, sur la paroi interne de l'éprouvette, se trouve une gaine de glace, une agitation plus rapide amène toujours une élévation de température.

Il est évident que les meilleures dispositions de l'appareil seront celles donnant *la lecture la plus élevée*, l'agitation restant la même, et le milieu extérieur étant toujours à une même température inférieure à zéro.

En tâtonnant, j'ai reconnu qu'une gaine métallique brillante, entourant le réservoir du thermomètre, était de toute nécessité : elle relève la température de plusieurs demi-millièmes de degré pour un bain extérieur à -1° .

Dans l'agitation, cette gaine métallique, grâce à sa conductibilité, prend surtout la température du liquide et empêche l'effet du rayonnement sur le thermomètre.

J'ai diminué encore ce rayonnement en plaçant, autour de l'éprouvette, une feuille métallique brillante, en suspendant dans l'éprouvette une plaque métallique venant affleurer à la surface du liquide, et en fermant encore l'éprouvette par une plaque métallique reposant seulement dessus.

Dans ces conditions, le bain extérieur étant à $-0^{\circ},5$ un changement dans la rapidité de l'agitation n'amène aucune variation dans la lecture thermométrique : j'estime que le thermomètre indique bien alors la température du liquide où il se trouve plongé, ou que l'erreur commise est de beaucoup au-dessous des erreurs de lecture.

Dans mes expériences, toutes les déterminations se faisant avec un rayonnement presque nul, les faibles va-

riations du rayonnement n'ont pas d'effet direct sur le thermomètre; si celui-ci indique une température variable, c'est que le liquide cryoscopique présente les mêmes variations de température.

Détermination du zéro. — J'ai fait un mélange réfrigérant de glace et de sel dans des proportions telles qu'au bout d'une heure au moins, après avoir refroidi le reste de l'appareil, il se trouvait de -1° à -2° .

Dans le vase entourant le cylindre tournant, j'ai mis de l'eau ordinaire ou une solution saturée de bitartrate de potasse; il s'est formé dans ce vase une gaine de glace impure, la température étant un peu inférieure à zéro.

J'ai mis de la glace dans le vase fermant le cylindre tournant.

Dans un réfrigérant à part, j'ai fait congeler de l'eau après surfusion, et, continuant de refroidir, il s'est formé dans l'éprouvette une gaine de glace; j'ai transporté cette éprouvette dans le cylindre tournant, disposé le thermomètre et ses annexes.

Pendant le transport de l'éprouvette, la température s'est un peu élevée par rayonnement, mais, dans l'appareil, elle redescend et, au bout de deux ou trois minutes, reste fixe. Je vérifie, après avoir fait cesser l'agitation dans l'éprouvette, tout en la continuant dans le bain qui l'entoure, que la position du ménisque n'a pas changé au bout d'un quart d'heure : la lecture identique faite dans les deux cas est donc bien celle du zéro.

Elle est la même que celle obtenue par le procédé ordinaire : congélation après surfusion. Pour bien le prouver, je détermine d'abord le zéro par ce procédé, puis je transporte l'éprouvette avec le thermomètre dans un mélange réfrigérant afin de produire une gaine de glace et je reporte le tout dans le cylindre tournant.

J'ai vérifié que le zéro ainsi déterminé est le même que celui qu'on obtient avec de la glace fondante : la glace

employée a été obtenue à l'aide d'eau distillée renfermant le moins d'air possible, pendant les grands froids de l'hiver 1894-1895. Dans la détermination du zéro, cette glace bien râpée a été mouillée avec de l'eau glacée privée d'air.

J'ai obtenu une concordance parfaite au $\frac{1}{2000}$ de degré, la lecture du thermomètre dans mon appareil à congélation ayant été corrigée de la pression de la colonne d'eau existant dans l'éprouvette.

J'ai déterminé le zéro, soit avant, soit après chaque série journalière d'expériences sur les solutions; le thermomètre et ses annexes ont toujours été bien lavés dans de l'eau glacée, afin d'enlever les dernières traces de sel. En changeant l'eau de l'éprouvette, j'ai recommencé plusieurs fois l'expérience, jusqu'à l'observation de deux lectures identiques.

Je n'ai pas observé le zéro correspondant aux abaissements; mais j'ai considéré que, pour les solutions dont le point de congélation est compris entre 0° et -1° , la correction à faire était négligeable.

Le thermomètre ayant été à une température supérieure à zéro, mais ayant été maintenu ensuite à zéro, j'ai pu observer le relèvement du zéro dans cette dernière période: il ne dépassait pas un demi-millième de degré par jour; ce qui fait que, dans une série d'expériences durant quatre ou cinq heures, il n'était pas nécessaire d'en tenir compte.

Toutefois, dans les recherches sur les dissolutions très étendues, j'ai tenu à ce que le thermomètre fût bien maintenu à 0° dans l'intervalle des expériences.

J'ai pu suivre la marche ascendante et régulière du zéro, de novembre 1894 à juin 1895; il y a eu un relèvement de $0^{\circ},008$.

Bain de cryosel. — Le zéro ayant été déterminé, il faut remplacer le bain entourant le cylindre tournant par

une solution saturée qui sera refroidie au point de formation de son cryosel.

Le thermomètre placé dans le cylindre tournant indique que la température baisse d'abord au-dessous du point de formation du cryosel; mais elle remonte ensuite à ce point et devient stationnaire pendant un temps plus ou moins long. Si l'on a mis un mélange de glace et de sel marin autour du cylindre renfermant le bain de cryosel, de telle sorte que ce mélange ne soit plus que de 1° inférieur à la température de ce bain, quand il est à une température stationnaire, on peut maintenir celle-ci très longtemps, en renouvelant le mélange de glace et de sel, ou en ajoutant simplement de la glace, de façon que la température de ce mélange varie le moins possible.

La température stationnaire marquée par le thermomètre indique celle qu'il faut donner à une solution congelée pour que, dans le cylindre tournant, elle se trouve dans des conditions de rayonnement nul.

Congélation de la solution. — L'eau employée est celle qui a servi à la détermination du zéro, ou bien qui a été obtenue dans des conditions identiques et récemment.

On y ajoute un poids calculé de sel solide, ou un volume déterminé de solution saturée, pour avoir la concentration correspondant à la température de congélation qu'on veut obtenir. On produit la surfusion de la solution, et on la fait congeler. On la verse avec les paillettes de glace dans une autre éprouvette où l'on a produit une gaine de glace pure. On porte alors celle-ci dans le cylindre tournant; on descend dans l'éprouvette le thermomètre et les pièces de verre qui l'accompagnent; on soulève et on abaisse plusieurs fois ces parties afin de bien mélanger la solution, puis on fixe la pièce d'ébonite supportant ces parties, ainsi que le vase en laiton fermant le haut du cylindre tournant. Dans celui-ci se

trouve le mélange convenable de glace et de sel qu'on renouvellera quand cela sera nécessaire. On suit les variations de température, en notant celle-ci de cinq minutes en cinq minutes; on soulève de temps à autre le thermomètre pour bien mélanger les différentes parties de la solution.

On prépare un flacon bien desséché fermé par un bouchon traversé par deux tubes : l'un, par lequel on aspirera; l'autre, par lequel la solution de l'éprouvette sera décantée, ce dernier tube étant réuni par un caoutchouc bien propre à l'extrémité supérieure du tube qui accompagne le thermomètre.

Lorsque la température sera invariable, on diminuera progressivement la vitesse de rotation du cylindre tournant. Après au moins un quart d'heure de température fixe, on fera une lecture définitive, l'agitation ayant cessé complètement.

On décantera la partie liquide de la solution, on fermera le flacon avec une plaque de verre et du mastic fusible; plus tard on déterminera la concentration.

Remarque. — On aurait pu préparer la solution en ajoutant, au contenu de l'éprouvette ayant servi à déterminer le zéro, une certaine quantité de solution saturée; ou bien encore produire une gaine de glace dans l'éprouvette même où l'on a fait congeler la solution. J'ai opéré un grand nombre de fois par l'une ou l'autre de ces manières. J'ai obtenu le même coefficient d'abaissement que par la manière décrite plus haut. Je préfère celle-ci, parce que la solution est plus homogène et que l'équilibre s'établit très vite.

Détermination de la concentration. — Dans le cas des sels anhydres, j'ai évaporé à l'étuve l'eau contenue dans 10^{es} d'une solution placée dans une capsule de platine.

Je me suis assuré que du sel n'était pas entraîné et qu'il

n'y avait pas eu de décomposition; avec une liqueur titrée, j'ai dosé la quantité de sel existant dans 10^{gr} de solution, et la quantité de sel restant, après évaporation de l'eau, de 10^{gr} de la même solution.

Toutes les pesées ont été faites avec une balance (de M. Hempel) sensible au $\frac{1}{20}$ de milligramme. Les poids en platine avaient été étalonnés par M. Leduc. Dans d'autres cas, j'ai fait passer le corps dissous dans un composé insoluble que j'ai séparé et pesé.

La détermination de la concentration des solutions étendues a été effectuée par les liqueurs titrées; j'ai pesé une quantité déterminée de solution dans une capsule de platine, je l'ai versée dans un flacon avec l'eau provenant du lavage de la capsule, puis j'ai versé, avec une burette graduée et calibrée, de la liqueur titrée jusqu'à la limite de la réaction.

Pour obtenir la même erreur relative dans les dosages, j'ai pesé un nombre de grammes de solution tel qu'il devait correspondre à un même nombre de centimètres cubes de liqueur titrée, l'erreur sur la pesée étant négligeable devant celle qui peut être commise dans le dosage.

Cette précaution a une très grande importance, surtout dans le dosage des chlorures par l'azotate d'argent, la limite de la réaction n'étant pas nette.

Comparaison avec la méthode usuelle. — Lorsqu'on opère par la méthode usuelle, congélation après surfusion, si l'éprouvette cryoscopique n'est soumise qu'à un rayonnement extrêmement faible, suffisant toutefois pour enlever la chaleur produite par l'agitation, on comprend qu'il s'établisse un régime permanent.

Toutefois ce régime ne s'établira pas instantanément; on le conçoit aisément en comparant la formation de la glace à celle des cristaux de sel dans une solution saturée.

Des expériences ont été faites par Gernez sur la vitesse

de cristallisation du S et du Ph en surfusion, et par More sur celle de l'acide acétique et du phénol.

Ce dernier expérimentateur a non seulement vérifié que la vitesse de cristallisation croissait avec le degré de surfusion, mais il a encore montré qu'une substance étrangère ajoutée à un dissolvant en abaissait beaucoup la vitesse de solidification. Il n'a pas fait d'expériences sur l'eau. Ses résultats ne peuvent servir que comme indication. Elles ne sont pas faites, d'ailleurs, dans les mêmes conditions que la congélation dans un appareil cryoscopique.

J'ai essayé, avec mon appareil, de me rendre compte de l'influence de la concentration sur la vitesse de cristallisation de la glace; mais je n'ai pas obtenu de résultats nets et réguliers.

Toutefois, j'ai fait la remarque suivante : après une surfusion de -1° et avec une agitation moyenne, dans les solutions dont le point de congélation ne dépasse pas -2° , le temps écoulé jusqu'à l'établissement d'une température maximum fixe varie de huit à dix minutes.

J'ai vérifié que si l'on décante la solution au bout de ce temps, on obtient le même coefficient d'abaissement que si l'on fait cette décantation une demi-heure après.

J'ai vérifié que ce coefficient est le même que dans le cas où l'on emploie une gaine de glace; les différences, tantôt positives, tantôt négatives, sont de l'ordre des erreurs expérimentales. Donc :

Dans le cas d'un rayonnement presque nul, la méthode usuelle peut être employée pour déterminer rigoureusement le point de congélation d'une solution ⁽¹⁾.

Dans le cas où l'éprouvette cryoscopique se trouve soumise à une action réfrigérante du milieu extérieur, on

(1) Il faut faire une exception pour les solutions chez lesquelles la dilution cause des phénomènes qui ne s'accomplissent entièrement qu'au bout d'un temps assez long.

observe que, après avoir fait cesser la surfusion par une parcelle de glace, la température s'élève d'abord très rapidement, puis plus lentement; elle passe par un *maximum*, puis s'abaisse ensuite; avec le temps, elle s'abaisserait jusqu'à devenir voisine de celle du milieu extérieur et il pourrait alors s'établir un régime permanent.

Si l'on observe la température avec un thermomètre peu sensible, la variation dans le voisinage du maximum ne peut être appréciée expérimentalement pendant un certain temps; on dit que la température est stationnaire pendant ce temps. Avec un thermomètre de plus en plus sensible, ce temps diminue, et il peut même être insuffisant pour faire la lecture thermométrique avec précision. (Le thermomètre peut, d'ailleurs, présenter un retard indéterminé.)

Dès l'instant où l'on a ajouté une parcelle de glace jusqu'au moment où il s'établirait un régime permanent, le contenu de l'éprouvette est constamment variable comme composition; toujours il s'y produit de la glace. Avant le maximum de température, la glace se produit parce que la solution contient de l'eau en surfusion; la chaleur dégagée dans la formation de la glace est enlevée en partie par le rayonnement, le reste sert à élever la température; le maximum de température est atteint lorsque la chaleur dégagée par la formation de la glace cesse d'être supérieure à celle enlevée par le rayonnement. *Il n'y a donc pas équilibre entre la glace et la solution à ce moment.*

Puis, la chaleur enlevée par le milieu extérieur devient supérieure à celle produite par la formation de la glace; la température s'abaisse; la surfusion existe toujours; elle est produite maintenant par un retard dans la cristallisation de la glace. Et cela jusqu'à l'établissement d'un régime permanent.

Si, à la température maximum, on décante la partie

liquide de la solution, la concentration de cette partie décantée correspond à un point de congélation plus élevé que ce maximum observé; en prenant ce maximum, on adopte donc, pour la solution, un point de congélation trop bas.

J'ai observé un grand nombre de fois que cet *affaïssement* du point de congélation est d'autant plus grand que le degré de surfusion initial est plus faible, que le rayonnement est plus intense ⁽¹⁾.

D'où la méthode usuelle, appliquée seulement avec des corrections ayant pour but de connaître la composition de la solution à la température observée, *conduit à des résultats variables et inexacts.*

Comparaison des courbes. — Supposons qu'on ait déterminé, pour les solutions d'un sel, la courbe des coefficients d'abaissement du point de congélation en fonction de l'abaissement observé, le zéro et le point de congélation ayant été obtenus avec un rayonnement nul.

Si, dans une autre série de déterminations, le milieu extérieur reste le même et tend à établir un régime permanent à T , aux températures inférieures à T , on aura un point de congélation trop élevé; aux températures supérieures, il sera trop bas; le zéro observé sera aussi plus bas que le véritable.

Pour l'interprétation des résultats, je distingue deux cas :

1° Si l'on compte les abaissments à partir du zéro vrai, aux températures inférieures à T , le coefficient d'abaissement sera plus petit que le véritable; aux températures supérieures à T , ce sera l'inverse.

La courbe des coefficients d'abaissement coupera la véritable en un point correspondant à l'abscisse T .

(1) Le milieu extérieur étant à une température plus élevée que celle de la solution, on n'observerait pas de maximum avant le régime permanent.

La différence entre l'abaissement accepté et l'abaissement vrai devient, à la limite extrême de la dilution, égale à l'erreur commise dans la détermination du zéro; autrement dit, l'abaissement accepté y devient infini par rapport à la concentration; le coefficient d'abaissement tend vers l'infini, *la courbe des abaissments tend donc à devenir tangente à l'axe des ordonnées.*

2° Si l'on compte les abaissments à partir du zéro observé : à T, l'abaissement accepté est inférieur au véritable de l'affaissement du zéro; aux températures inférieures à T, la différence augmente; les coefficients d'abaissement deviennent de plus en plus petit par rapport aux véritables; la courbe des abaissments doit donc être au-dessous de la véritable aux températures inférieures à T.

Aux températures supérieures à T, on commet une erreur de même signe pour le zéro et le point de congélation d'une solution; il y a affaissement dans les deux cas.

Si cet affaissement ne dépendait que du rayonnement, la différence entre l'abaissement vrai et l'abaissement accepté diminuerait progressivement jusqu'à zéro pour une concentration nulle. Mais cet affaissement dépend encore de la vitesse de formation de la glace, et l'on sait que celle-ci, pour une même agitation, un même degré de surfusion, dépend encore de la concentration.

Comme on ne connaît pas la relation entre la vitesse de formation de la glace et la concentration, on ne peut prévoir théoriquement la forme de la courbe des abaissments au-dessus de la température T.

Pour être fixé sur ce point, j'ai eu recours à l'expérience. J'ai employé un mélange de chaux éteinte et de glace comme bain extérieur; sa température est environ $-0^{\circ},15$. J'ai pris des solutions dont le point de congélation est plus grand ou plus petit que $0^{\circ},15$; chacune d'elles est refroidie jusqu'à un degré de surfusion à peu

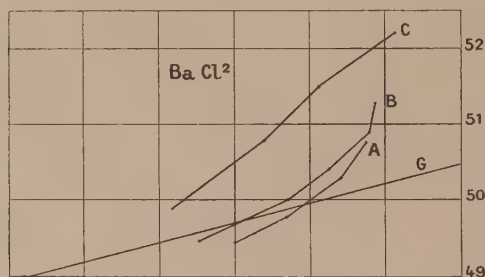
près le même, puis transportée dans le cylindre tournant. Là, j'ai ajouté une parcelle de glace, agité, décanté cinq minutes après que le maximum a été atteint (avec un rayonnement aussi faible, le maximum est observable).

J'ai employé aussi d'autres bains réfrigérants : eau de gypse, eau ordinaire.

Les courbes des abaisséments obtenues dans chaque cas ont la même forme; on peut remarquer que plus le bain réfrigérant est à basse température, plus le coefficient d'abaissement limite est grand; que chaque courbe coupe la véritable à une température d'autant plus basse que le réfrigérant est lui-même à une plus basse température.

Graphique de BaCl^2 : G ligne adoptée; A courbe obtenue avec un bain d'eau de gypse pure; B avec une

Fig. 5.



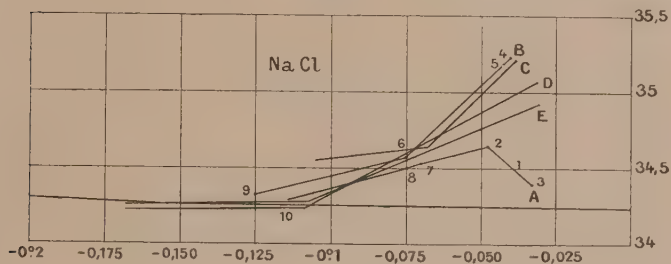
solution de gypse dans l'eau ordinaire; C avec l'eau de chaux.

Graphique de NaCl : la ligne adoptée est horizontale; les autres lignes ont été obtenues avec un bain d'eau de chaux. Les différences qu'elles présentent seront expliquées plus loin.

Ces résultats permettent de prévoir ceux qu'on obtient quand on opère toujours avec un même rayonnement; c'est-à-dire avec un bain dont la température est toujours

inférieure de la même quantité à la température de congélation observée.

Fig. 6.



L'abaissement limite et les abaissements observés sont d'autant plus grands, que le rayonnement est plus intense; les courbes des abaissements se relèvent fortement à l'origine, puis, pour des concentrations croissantes, elles se rapprochent de la courbe des vrais abaissements, parce que l'affaissement du point de congélation a une valeur relative de moins en moins importante, par rapport à l'abaissement lui-même.

Il est facile, maintenant, d'expliquer la divergence des résultats obtenus par les expérimentateurs.

En général, l'éprouvette cryoscopique est entourée en bas et latéralement par un réfrigérant; en haut, elle est ouverte ou fermée par un bouchon laissant passer un thermomètre et un agitateur. Par sa partie inférieure, l'éprouvette est refroidie; elle peut au contraire recevoir de la chaleur à sa partie supérieure.

Cela posé, toutes les conditions restant les mêmes, il y a une température T où il peut s'établir un régime permanent; elle est supérieure à celle du réfrigérant.

Cette température T est caractéristique de chaque appareil employé; plus elle est basse par rapport au point de congélation observé, plus les résultats obtenus sont exacts.

Influence de la pureté de l'eau employée. — En général, on n'apporte pas assez de soin dans la préparation de l'eau employée; on admet qu'ayant déterminé le point de congélation de l'eau, si l'on y fait dissoudre une quantité déterminée d'un corps, l'abaissement du point de congélation ne dépend que de ce corps dissous; autrement dit, que les impuretés de l'eau ont eu le même effet dans la congélation de l'eau et de la solution. Par exemple, on emploie de l'eau aérée. C'est là une cause d'erreur qui est mise en évidence par les résultats suivants, obtenus avec des dissolutions de NaCl.

Les abaissments de la ligne A ont été obtenus avec de l'eau distillée deux fois, et maintenue pendant trois heures de 7° à 6°; pour ceux de la ligne B, l'eau employée a d'abord été maintenue pendant une heure à 0°, et agitée en présence de l'air; son point de congélation est de 1,2 demi-millième de degré inférieur à celui de l'eau précédente. Les numéros des lignes A et B indiquent l'ordre des congélations qui ont été ainsi effectuées dans les mêmes conditions de rayonnement.

L'eau employée pour la ligne C est l'eau distillée achetée par le Laboratoire; son point de congélation est inférieur à celui de l'eau pure (courbe A) de 3,2 demi-millièmes.

L'eau employée pour les lignes D et E, a été exposée à l'air, à l'abri des poussières, pendant trois heures. Pour la ligne E on a produit une gaine de glace dans l'éprouvette, et décanté quand la température a été invariable, pendant au moins un quart d'heure⁽¹⁾.

J'ai été conduit à redistiller l'eau du Laboratoire; à porter immédiatement cette eau distillée à 90° dans un ballon en verre, à la refroidir subitement, avant la con-

(1) Ces résultats montrent que l'air, dissous dans l'eau, augmente, dans les solutions très étendues, le coefficient d'abaissement du sel dissous.

gélation. J'ai vérifié plusieurs fois que le point de congélation de cette eau n'avait pas varié au bout de trois à quatre heures, temps pendant lequel j'en ai utilisé une partie.

Voici maintenant les résultats que j'ai obtenus :

Chlorure de sodium.

J'ai fait six séries d'expériences où les abaissements n'ont pas dépassé $-0^{\circ},06$. La Table ci-dessous donne les résultats de trois séries : dans la colonne A se trouvent les abaissements observés exprimés en demi-millièmes de degré environ ($\frac{1}{40}$ d'une division du thermomètre Tonnelot); dans la colonne B se trouve, correspondant à chaque abaissement, le nombre de dixièmes de centimètre cube de liqueur titrée d'azotate d'argent, se rapportant à 10^{er} de solution.

<i>Première série.</i>			<i>Deuxième série (suite).</i>		
A.	B.	C.	A.	B.	C.
18,1	27,4	+0,2	57,7	89	+0,2
24,2	37	+0,1	62,5	97,8	-0,6
52,3	81,5	-0,8	70,5	109,7	-0,3
60,3	94	-0,8	78,4	118,7	+1,8
66,3	101,8	0	106	163,5	+0,4
69,4	107,9	-0,8	<i>Troisième série.</i>		
75,3	116	-0,2	A.	B.	C.
91,5	139,8	+0,5	18,9	30	-1,4
100,6	154,2	-0,6	35,3	52,5	-0,3
114,7	174,4	+1,2	40,2	60,2	-0,6
<i>Deuxième série.</i>			52,8	76,3	+1
A.	B.	C.	64,4	94,6	+0,3
31,1	50,2	-1,3	73,5	108,6	-0,2
			93,5	137,5	+0,2

J'ai remarqué, en divisant les nombres de la colonne A par ceux de la colonne B, que, dans chaque série, les quotients oscillaient autour d'une valeur moyenne; j'ai

cherché ce quotient par la méthode des moindres carrés, j'ai trouvé : première série 0,6508 ; deuxième série 0,6457 ; troisième série c, 6784.

Admettant ensuite que l'abaissement était proportionnel à la concentration, j'ai calculé l'abaissement correspondant à chaque concentration : la colonne C montre que les différences entre les abaisséments observés et les abaisséments calculés sont le plus souvent inférieures aux erreurs de lecture.

Connaissant le titre des liqueurs d'azotate d'argent employées (la même pour les séries 1 et 2), j'ai trouvé pour abaissement moyen de 1 molécule dans 100^{gr} de solution : première série 34,28 ; deuxième série 34,13 ; troisième série 34,57.

Remarque : en exprimant la concentration par le poids du sel dissous dans 100^{gr} d'eau ou 100^{cc} de solution, on aurait eu une concordance aussi grande entre les abaisséments calculés et observés ; les abaisséments moléculaires moyens d'une série auraient varié au plus de 0,02, c'est-à-dire beaucoup moins que les différences d'une série à l'autre.

Le coefficient d'abaissement est donc peu variable, quelle que soit la manière d'exprimer la concentration.

J'ai fait ensuite plusieurs expériences sur des solutions dont le point de congélation a été observé avec le thermomètre au $\frac{4}{2000}$ jusqu'à $-1^{\circ},5$, ou avec le thermomètre au $\frac{4}{600}$ de $-0^{\circ},5$ à $3^{\circ},145$.

Chaque concentration a été déterminée par évaporation de l'eau, et par une liqueur titrée d'azotate d'argent.

La Table ci-dessous donne les résultats obtenus :

En A se trouvent les abaisséments, en B, la concentration exprimée par le nombre de grammes du sel existant dans 100^{gr} de solution ; en C, l'abaissement produit par 1 molécule dans 100^{gr} de solution ; en D, l'abaissement produit par 1 molécule dissoute dans 100^{gr} d'eau.

La colonne E contient la différence entre l'abaissement observé et l'abaissement calculé, en admettant comme abaissement moléculaire 34,28, nombre obtenu en prolongeant la courbe des abaissments observés au-dessous de $-0^{\circ},4$, et dans une des séries précédentes.

A.	B.	C.	D.	E.
0,454	0,774	34,27	34,06	-0,0001
0,618	1,054	34,31	33,95	+0,0006
0,688	1,173	34,33	33,93	+0,0009
0,765	1,305	34,32	33,87	+0,0004
0,779	1,327	34,32	33,86	+0,0009
1,067	1,815	34,41	33,78	+0,0039
1,098	1,867	34,42	33,78	+0,004
1,220	2,071	34,47	33,77	+0,007
1,221	2,073	34,47	33,75	+0,007
1,475	2,498	34,55	33,69	+0,011
1,642	2,771	34,67	33,71	+0,018
2,068	3,471	34,83	33,62	+0,034
2,536	4,225	35,12	33,63	+0,060
2,838	4,700	35,32	33,66	+0,084
2,923	4,825	35,44	33,73	+0,098
3,145	5,151	35,71	33,87	+0,0126

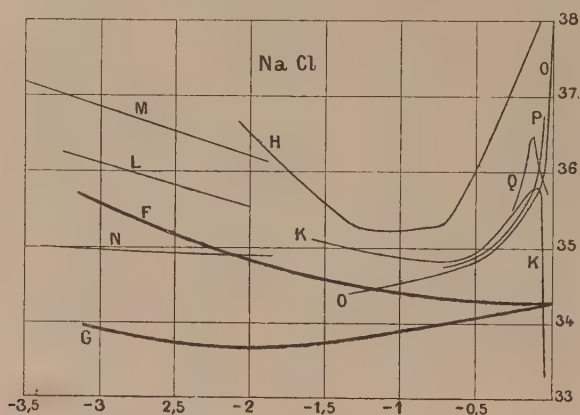
Dans le graphique ci-après (*fig. 7*), la courbe F représente les résultats de la colonne C, en fonction de l'abaissement observé; la courbe G, ceux de la colonne D. Les autres donnent l'abaissement produit par 1 molécule dans 100^{gr} de dissolution et calculé d'après les observations d'Arrhénius (H), de Pickering (K), de M. Raoult (L), de Rüdorff (M), de De Coppet (N), de Jones (O), de Loomis (P) et de Nernst et Abegg (Q).

Ce graphique montre que, la concentration étant exprimée par le nombre de grammes de sel existant dans 100^{gr} de solution, la courbe représentative des abaissments moléculaires se rapproche d'une droite pour les faibles concentrations et qu'elle vient couper perpendiculairement l'axe des ordonnées, d'où : *Pour les concen-*

trations très faibles, l'abaissement est proportionnel au poids du sel dissous dans 100^{gr} de solution.

Les nombres de la colonne E indiquent qu'en adoptant cette relation, l'erreur ne dépasse guère 0°,001 avant

Fig. 7.



— 1°; à partir de — 1°, l'abaissement moléculaire croît très vite avec la concentration.

Quand on exprime la concentration par le nombre de grammes du sel dissous dans 100 grammes d'eau, l'abaissement moléculaire décroît jusqu'à — 2° environ, puis croît ensuite.

La décroissance serait moins rapide et le minimum plus élevé, en considérant la concentration exprimée par le nombre de grammes du sel existant dans 100^{cc} de solution.

Le graphique montre la diversité des résultats obtenus par les observateurs; j'en ferai la discussion plus loin.

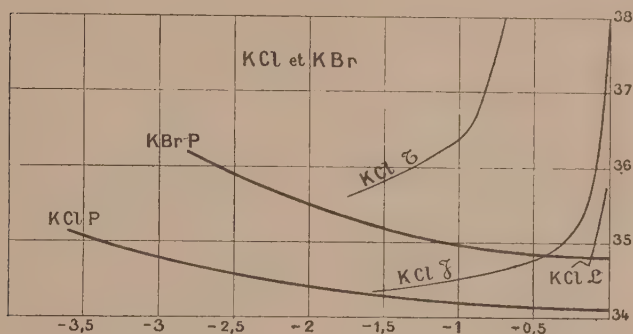
Chlorure de potassium.

La Table ci-dessous donne les résultats obtenus dans des conditions analogues à celles du chlorure de sodium.

A.	B.	C.	A.	B.	C.
^o	^{gr}		^o	^{gr}	
0,080	0,174	34,17	0,859	1,871	34,19
0,150	0,327	34,19	0,862	1,874	34,20
0,501	1,091	34,18	1,546	3,365	34,23
0,575	1,253	34,19	2,683	5,781	34,58
0,595	1,734	34,13	2,827	6,077	34,67
0,829	1,807	34,19	3,541	7,510	35,12
0,835	1,822	34,13	10,642	19,579	40,49 (cryosol).

Ces résultats sont représentés dans un graphique ci-après (*fig. 8*) avec ceux de Jones ($\mathcal{J}$), Traube ($\mathcal{C}$), Lewis ($\mathcal{L}$).

Fig. 8.



Bromure de potassium.

Résultats avec le poids moléculaire 119, obtenus dans des conditions analogues aux précédentes :

A.	B.	C.	A.	B.	C.
^o	^{gr}		^o	^{gr}	
0,133	0,453	34,89	1,524	5,160	35,16
0,149	0,510	34,80	1,590	5,735	35,21
0,215	0,735	34,84	1,920	6,447	35,43
0,238	0,813	34,90	2,771	9,121	36,14
0,876	2,989	34,87	2,800	9,213	36,17
0,901	3,073	34,91			

Ces résultats sont exposés dans le graphique ci-dessus.

On peut remarquer une grande analogie entre les résultats obtenus pour Na Cl, K Cl et K Br.

Chlorure de baryum.

Les résultats ci-dessous ont été obtenus avec le thermomètre au $\frac{1}{2000}$; les observations 20 et 22 ont été faites par la méthode usuelle. La concentration a été obtenue à l'aide d'une liqueur d'azotate d'argent titrée par rapport à un poids déterminé de chlorure de baryum cristallisé.

La concentration est exprimée en poids de sel anhydre existant dans 100^{gr} de solution, poids moléculaire : 208,1.

A.	B.	C.	A.	B.	C.
^o	^{gr}		^o	^{gr}	
0,023	0,096	50,29	0,118	0,499	49,38
0,025	0,103	50,68	0,125	0,530	49,11
0,026	0,107	50,62	0,135	0,572	49,20
0,032	0,134	50,42	0,151	0,641	49,00
0,033	0,135	50,12	0,125	0,702	48,98
0,062	0,259	49,94	0,187	0,798	48,83
0,068	0,286	49,87	0,477	2,080	47,72
0,082	0,343	49,69	0,486	2,117	47,80
0,089	0,372	49,62	0,516	2,253	47,79
0,091	0,381	49,69	0,712	3,093	47,93
0,094	0,396	49,55	0,757	3,283	48,00
			0,804	3,469	48,21

Le graphique exposant ces résultats donne aussi ceux de Jones.

Chlorure de calcium.

Tous les résultats ont été obtenus avec le thermomètre au $\frac{1}{2000}$. Le dosage a été effectué avec la liqueur d'azotate d'argent ayant servi aux dosages de Ba Cl². La concentration est exprimée en poids de sel anhydre. Poids moléculaire : 110,9.

A.	B.	C.	A.	B.	C.
⁰	^{gr}		⁰	^{gr}	
0,056	0,111	51	0,203	0,456	49,40
0,059	0,129	50,96	0,229	0,516	49,25
0,061	0,134	51,06	0,251	0,565	49,19
0,102	0,224	50,35	0,421	0,960	48,73
0,113	0,249	50,18	0,422	0,959	48,78
0,143	0,318	49,89	0,427	0,970	48,76
0,157	0,351	49,76	0,723	1,636	49,01
0,165	0,367	49,95			

Le graphique exposant ces résultats donne aussi ceux de Pickering et d'Arrhénius.

L'abaissement moléculaire de Ca Cl^2 , comme celui de Ba Cl^2 diminue d'abord quand la concentration augmente, puis, après un minimum, croît ensuite.

Sulfate neutre de potassium.

Les quatre premières observations ont été faites avec le thermomètre au $\frac{1}{2000}$; les autres avec le thermomètre au $\frac{1}{600}$.

La concentration a été obtenue par évaporation de l'eau de 10^{gr} de solution. Poids moléculaire : 174. Dans le graphique, mes résultats sont accompagnés de ceux de Traube, Arrhénius et Jones. On peut constater que l'abaissement décroît constamment jusqu'à la formation du cryosel 1°, 524.

A.	B.	C.	A.	B.	C.
⁰	^{gr}		⁰	^{gr}	
0,167	0,628	46,24	0,857	3,614	41,28
0,173	0,652	46,07	1,515	6,659	39,60
0,485	1,953	43,26	1,524	6,692	39,63
0,498	2,011	43,05	1,524	6,688	39,66
0,833	3,500	41,41			

Acide sulfurique.

Les onze premières observations ont été faites avec le thermomètre au $\frac{1}{2000}$; les dernières avec le thermomètre au $\frac{1}{600}$.

Les observations de rang 1, 3, 5, 7 ont été faites trois mois après les autres afin de les contrôler et de fixer avec plus de précision l'abaissement moléculaire limite. La concentration a été obtenue à l'aide d'une liqueur de potasse titrée par rapport à un poids donné d'acide oxalique cristallisé; deux vérifications ont été faites en transformant l'acide en sulfate de baryum. Poids moléculaire : 98.

A.	B.	C.	A.	B.	C.
^o	^{gr}		^o	^{gr}	
0,034	0,073	45,76	0,179	0,428	41,15
0,041	0,089	45,86	0,487	1,243	38,43
0,080	0,179	43,83	0,490	1,248	38,43
0,087	0,194	43,87	0,828	2,165	37,49
0,099	0,233	43,48	0,835	2,182	37,51
0,108	0,247	43,06	1,649	4,232	38,18
0,141	0,328	41,98	2,717	6,572	40,52
0,152	0,356	41,83	3,179	7,497	41,55

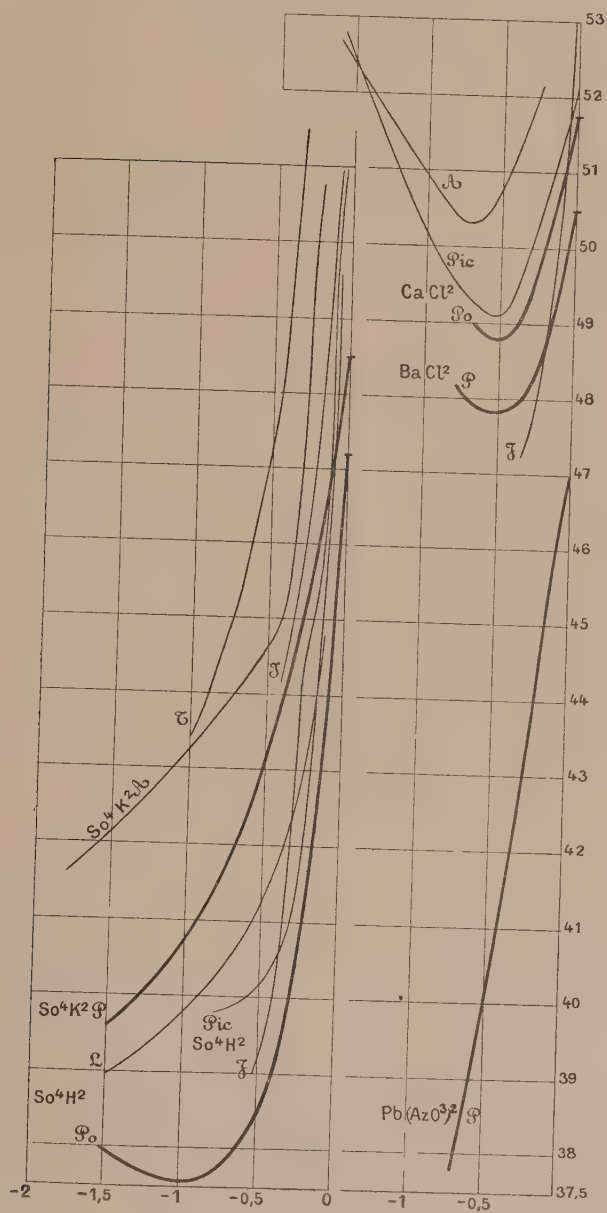
Le graphique montre un minimum d'abaissement moléculaire. Il permet de comparer mes résultats à ceux de Jones, Loomis et Pickering.

Azotate de plomb.

Les sept premières observations ont été faites avec le thermomètre au $\frac{1}{2000}$; les autres avec le thermomètre au $\frac{1}{600}$.

La concentration a été obtenue en évaporant l'eau d'un poids donné de solution; j'ai obtenu une décomposition incomplète sans décomposition du sel. Poids moléculaire : 331.

Fig. 9.



On peut remarquer que l'abaissement moléculaire décroît jusqu'à la formation du cryosel.

A.	B.	C.	A.	B.	C.
⁰ 0,035	^{gr} 0,256	46,08	⁰ 0,883	^{gr} 7,943	36,87
0,083	0,595	46,44	1,600	15,640	33,86
0,143	1,074	44,07	1,759	17,363	33,53
0,452	3,716	40,23	2,518	25,750	32,37
0,496	4,112	39,97	2,523	25,939	32,20
0,840	7,511	37,08			

Sucre de canne.

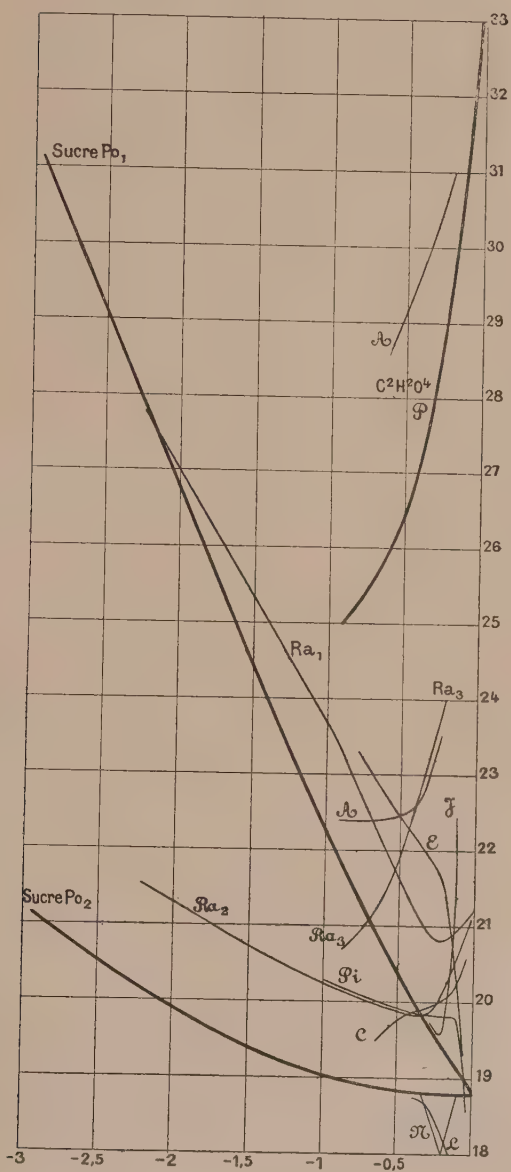
Les observations 1 à 5 ont été faites avec le thermomètre au $\frac{1}{2000}$; les autres avec le thermomètre au $\frac{1}{600}$.

Toutes ont été effectuées par la méthode usuelle avec un rayonnement final presque nul. J'ai dissous un poids déterminé de sucre candi pur, bien cristallisé dans un poids donné d'eau; la solution a été employée immédiatement. Les observations réunies par une accolade ont été effectuées avec la même solution avec des degrés de surfusion différents. Pour évaluer cette surfusion, l'une des tiges de verre accompagnant le thermomètre a été remplacée par le thermomètre au $\frac{1}{170}$ de degré; j'ai corrigé la concentration d'après le degré de surfusion.

A.	B.	C.	A.	B.	C.
⁰ { 0,051	^{gr} 0,924	18,89	⁰ 0,400	^{gr} 6,741	20,29
{ 0,056	1,021	18,92	0,438	7,376	20,31
{ 0,133	2,362	19,22	1,202	17,175	23,93
{ 0,134	2,375	19,26	{ 1,536	21,463	24,47
{ 0,135	2,400	19,25	{ 1,552	21,705	24,45
{ 0,148	2,610	19,36	{ 2,924	31,918	31,33
{ 0,148	2,627	19,27	{ 2,957	32,302	31,33

Le graphique (*fig. 10*) donne avec ces résultats Po, ceux de M. Raoult Ra, (1892).

Fig. 10.

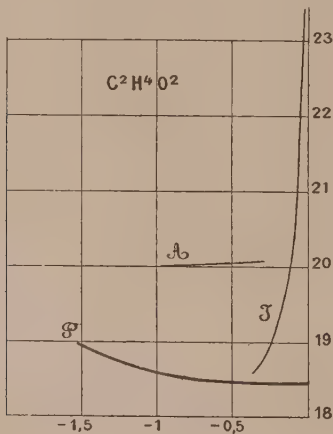


Mes résultats indiquent que l'abaissement moléculaire croît constamment avec la concentration (poids moléculaire : 342). En exprimant au contraire la concentration par le poids du sucre ajouté à 100^{gr} d'eau, on trouve au contraire que l'abaissement moléculaire est sensiblement constant pour les faibles dilutions et qu'il augmente ensuite avec la concentration (sucre Po₂). En exprimant la concentration de la même manière, les autres courbes représentent les résultats d'Arrhénius (A), Jones (J), Pickering (Pi), De Coppet (C), Nernst et Abegg (N), Loomis (L), Eykmann (E); Ra₁ les anciens résultats et Ra₂ les résultats récents de M. Raoult.

Acide acétique.

La dernière observation a été faite avec le thermomètre au $\frac{4}{600}$. Les autres avec le thermomètre au $\frac{1}{2000}$. La con-

Fig. 11.



centration a été obtenue à l'aide d'une liqueur titrée de potasse. Poids moléculaire : 60.

A.	B.	C.	A.	B.	C.
^o	^{gr}		^o	^{gr}	
0,082	0,103	18,38	0,139	0,449	18,55
0,047	0,152	18,51	0,143	0,461	18,59
0,051	0,162	18,74	0,165	0,533	18,55
0,053	0,171	18,58	0,490	1,593	18,46
0,094	0,305	18,46	0,496	1,605	18,57
0,115	0,374	18,43	0,881	2,869	18,43
0,128	0,415	18,46	1,534	4,857	18,94

Le graphique (*fig. 11*) montre que l'abaissement moléculaire est sensiblement constant jusque vers -1° . Il donne les résultats de Jones (J) et d'Arrhénius (A).

Acide oxalique.

Toutes les observations ont été faites avec le thermomètre au $\frac{1}{2000}$; la concentration a été obtenue à l'aide d'une liqueur titrée de potasse. Poids moléculaire : 90.

A.	B.	C.	A.	B.	C.
^o	^{gr}		^o	^{gr}	
0,045	0,126	32,08	0,449	1,518	26,63
0,064	0,184	31,45	0,461	1,562	26,56
0,084	0,245	31	0,911	3,281	24,97
0,174	0,535	29,15	0,915	3,303	24,94
0,182	0,560	29,18			

Le graphique (*fig. 10*) montre un abaissement moléculaire décroissant quand la concentration augmente. Il donne les résultats d'Arrhénius (A).

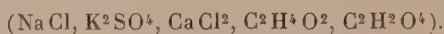
COMPARAISON DES RÉSULTATS.

Les graphiques permettent la comparaison de mes résultats avec ceux de divers expérimentateurs. J'ai omis d'y insérer les résultats de Despretz, Rossetti, Rüdorff, une grande partie de ceux de MM. de Coppet et Raoult, parce qu'ils ont été obtenus avec une précision insuffisante dans les lectures thermométriques.

En général, les abaissements moléculaires que j'ai obtenus sont les *plus petits*; pour les faibles concentrations, les différences atteignent une valeur relative importante; lorsque la concentration croît, ces différences peuvent s'atténuer et l'on remarque quelques cas où elles changent de signe.

J'ai donné ailleurs les raisons de ces différences; il n'est pas inutile toutefois de les appuyer par les faits eux-mêmes.

Les résultats les plus éloignés de ceux que j'ai obtenus sont ceux d'Arrhénius



Pour toutes les concentrations, il trouve des abaissements trop grands. Il a opéré avec l'appareil de Beckmann: la solution, dont il voulait déterminer le point de congélation, était refroidie par un réfrigérant extérieur jusqu'au moment où la surfusion cessait spontanément. Cette surfusion était en moyenne de 3°. Il en résultait que le thermomètre et la solution étaient soumis à une action réfrigérante intense; de là un affaissement très grand du point de congélation.

Les abaissements donnés par Traube (K Cl , K^2SO^4) et Eykmann (sucre) sont beaucoup trop grands pour la même raison.

On peut voir, dans le graphique du sucre, l'écart considérable entre les résultats anciens et récents de M. Raoult; ils montrent bien l'influence du mode opératoire. M. Raoult opère encore avec un rayonnement de plusieurs degrés; les effets du rayonnement sur le thermomètre sont détruits par une toile en platine, qui entoure le thermomètre et sert à agiter la solution; mais celle-ci reste toujours soumise à une action réfrigérante assez grande, et la température maximum observée par la con-

gélation n'est pas une température d'équilibre entre la glace et la solution.

Les abaissements donnés par M. Raoult coïncident à l'origine avec ceux donnés par M. de Coppet. Ce dernier emploie une éprouvette cryoscopique plongée dans un bain de solution d'azotate de potassium, portée par un réfrigérant extérieur au point de formation du cryosel, — $2^{\circ},85$ (sel impur). L'influence de ce bain sur la température de congélation observée va donc constamment en décroissant, lorsque le point de congélation se rapproche de — $2^{\circ},85$. Aussi, on peut remarquer que la courbe des abaissements donnés par M. de Coppet s'éloigne de celle de M. Raoult; elle se rapproche de celle que j'ai donnée et la couperait à une température telle que M. de Coppet obtiendrait un régime permanent, condition constamment réalisée dans mes expériences.

Les résultats obtenus par Pickering, pour le sucre, se rapprochent beaucoup de ceux de M. Raoult; il n'y a guère de divergence que pour les faibles concentrations. Si on laisse de côté les résultats obtenus par Pickering pour ces faibles concentrations, on peut remarquer que ses courbes ont à peu près la même forme que les miennes et indiquent toujours des abaissements plus grands.

Pour les faibles concentrations, les résultats de cet expérimentateur sont particuliers (NaCl, sucre); cela est dû à une méthode spéciale pour corriger la température observée; cette méthode est aussi peu rigoureuse que la méthode usuelle de congélation.

Les résultats de Jones (NaCl, KCl, K^2SO^4 , H^2SO^4 , $C^2H^4O^2$, $C^{12}H^{22}O^{11}$) sont obtenus dans des conditions défectueuses. Afin de diminuer l'influence du rayonnement sur le vase cryoscopique, il donne à celui-ci une grande capacité : 1200^{cc} ; mais, comme ce vase est très large, le rayonnement supérieur qui tend à réchauffer ce vase doit être contrebalancé par une action réfrigérante intense

sur les parties latérales. Il entoure donc ce vase cryoscopique d'un mélange de glace et de sel (toutefois il y a un intervalle entre ce mélange et le vase).

Le refroidissement amène la surfusion dans le vase cryoscopique; on la fait cesser quand elle atteint de -1° à -2° .

Les résultats de Jones sont caractéristiques de son appareil, les abaissements à la limite de dilution atteignent une grande valeur; ces abaissements décroissent très vite, de telle sorte qu'ils peuvent devenir plus petits que ceux résultant de mes expériences. Exemples : NaCl, $-1^{\circ}, 2$; KCl, $-1^{\circ}, 6$; BaCl², $-0^{\circ}, 2$.

Le mode opératoire de Loomis est très compliqué; quand la congélation est produite dans son éprouvette, la température de celle-ci est seulement de $0^{\circ}, 3$ au-dessous de celle du milieu environnant; mais cette éprouvette, ayant 3^{cm} de diamètre seulement, offre une surface de rayonnement très grande par rapport à sa capacité; de plus, la congélation est produite après une surfusion de $0^{\circ}, 15$; la vitesse de formation de la glace est donc très faible; aussi l'influence du rayonnement est-elle aussi grande que dans l'appareil de Jones.

Nernst et Abegg produisent la congélation dans l'éprouvette cryoscopique, après une surfusion de $1^{\circ}, 2$ et pendant la congélation, cette éprouvette est entourée par un bain à $-0^{\circ}, 47$ (cryosel d'alun). Ces auteurs appliquent à leurs résultats des corrections dans lesquelles ils tiennent compte de la vitesse de formation de la glace, de l'influence de la température du réfrigérant, du rayonnement, de l'agitation. Les abaissements qu'ils ont donnés pour NaCl sont plus grands que ceux résultant de mes expériences; mais, en revanche, pour le sucre, deux de leurs déterminations sont plus petites que les miennes, et il y a presque coïncidence pour les deux autres.

La méthode de Nernst et Abegg est la seule qui puisse

conduire à des résultats semblables à ceux que j'obtiens; car ce sont les seuls expérimentateurs qui cherchent à corriger les résultats des erreurs avec lesquelles ils sont obtenus.

III. — RECHERCHES THÉORIQUES.

*Tensions maxima de vapeur d'un corps à l'état solide
et à l'état liquide.*

1° Eau et glace.

Je considère le cycle isotherme fermé et réversible suivant (cycle déjà établi par Moutier) :

Soit 1^{gr} de glace à T sous la pression f de sa vapeur saturée.

1° Cette glace est comprimée de f à P, pression de fusion : — A est la variation d'énergie calorifique interne, $\mathfrak{C}r$ le travail extérieur effectué par la glace.

2° La glace est fondue à température et à pression constantes : l_1 est la variation d'énergie interne, $P(u'_p - u_p)$ le travail extérieur effectué; u'_p volume de 1^{gr} d'eau et u_p volume de 1^{gr} de glace sous la pression P.

3° La pression sur l'eau est réduite de P à F, tension maximum de sa vapeur; B accroissement d'énergie interne, $\mathfrak{C}r'$ travail extérieur.

4° L'eau est vaporisée sous la pression F : λ_1 est la variation d'énergie interne, $F(V_F - u'_F)$ le travail extérieur.

5° Il y a détente de la vapeur jusqu'à la pression f . D'après plusieurs savants, notamment Clausius et Dieterici, on admet que, aux températures voisines de zéro, on peut appliquer à la vapeur d'eau les lois des gaz parfaits : C, variation d'énergie interne, est presque nulle et $RT \log_a \frac{F}{f}$ représente le travail extérieur.

6° La vapeur est condensée en glace : $-\lambda_2$ est la variation d'énergie interne, $f(u_f - v_f)$ le travail extérieur.

On a

$$(1) \quad -A + l_1 + B + \lambda_1 + C - \lambda_2 = 0,$$

$$\begin{aligned} -\mathfrak{E}r + P(u'_p - u_p) + \mathfrak{E}r' + F(V_F - u'_F) \\ + RT \operatorname{Log}_n \frac{F}{f} + f(u_f - v_f) = 0, \end{aligned}$$

$$(2) \quad \mathfrak{E}r + P(u'_p - u_p) + \mathfrak{E}r' = - \left[RT \operatorname{Log}_n \frac{F}{f} + f(u_f - F u'_F) \right].$$

Je considère le cycle fermé suivant :

Soit 1^{er} de glace au point triple T_0 .

1° La fusion est opérée sous la pression de la vapeur F_0 ;
 l_0 variation d'énergie interne.

2° L'eau est refroidie à T ; si c_e est la chaleur spécifique de l'eau, en admettant sa constance, et en négligeant le travail extérieur, $c_e(T - T_0)$ est la variation d'énergie interne.

3° L'eau est vaporisée à T ; λ_1 est la variation d'énergie interne.

4° La détente de la vapeur est opérée à température constante ; C est la variation d'énergie interne.

5° La vapeur est condensée en glace : $-\lambda_2$ est la variation d'énergie interne.

6° La glace est portée à T_0 : $c_g(T_0 - T)$ est la chaleur absorbée. On a

$$l_0 - (c_e - c_g)(T_0 - T) + (\lambda_1 + C - \lambda_2) = 0,$$

et, à cause de l'égalité (1),

$$l_0 - (c_e - c_g)(T_0 - T) = -A + l_1 + B,$$

ou variation d'énergie interne dans la fusion à T , soit l_T :

$$(3) \quad l_T = l_0 - (c_e - c_g)(T_0 - T).$$

Les deux cycles précédents ont donné la valeur du tra-

vail extérieur effectué par le corps et la variation d'énergie interne dans la fusion à T.

Je considère le cycle réversible suivant :

1^{er} de glace est porté de T à T₀; il absorbe C_g(T₀ — T);

Cette glace est fondue à T₀; on lui fournit l_{T₀} et la chaleur équivalente aux travaux extérieurs, soit — ℳ W₀;

On ramène l'eau à T : — c_e(T₀ — T);

On la solidifie; on fournit — l_T et ℳ W_T.

Exprimons que la variation d'entropie est nulle :

$$(4) \quad -\frac{l_T}{T} + \frac{l_0}{T_0} - (c_e - c_g) \text{Log}_n \frac{T_0}{T} + \mathfrak{M} \frac{W_T}{T} - \mathfrak{M} \frac{W_0}{T_0} = 0;$$

or

$$(5) \quad -W_0 = -F_0(u_0 - u'_0), \quad W_T = RT \text{Log}_n \frac{F}{f} + fu_f - Fu'_f.$$

En multipliant l'égalité (4) par T, négligeant

$$-\frac{F_0(u_0 - u'_0)T}{T_0} + f'u_f - Fu'_f,$$

et remplaçant l_T par sa valeur (3), on a

$$(6) \quad RT \text{Log}_n \frac{F}{f} = E \left[\frac{l_0}{T_0} (T_0 - T) - (c_e - c_g) T \left(\frac{T_0 - T}{T} - \text{Log}_n \frac{T_0}{T} \right) \right].$$

de laquelle on tire dans le voisinage du point triple

$$\frac{F - f}{F} = \frac{El_0}{RT_0^2} (T_0 - T),$$

relation de Guldberg, où l₀ désigne la chaleur latente interne, avec les constantes ci-dessous

$$\frac{F - f}{f} = \frac{1}{104,17} (T_0 - T):$$

vérification de la relation (6).

J'ai employé les valeurs de l₀, c_e, c_g, données par les mêmes expérimentateurs, La Provostaye et Desains :

$$l_0 = 79,25, \quad c_e = 1, \quad c_g = 0,51, \\ R = 4706^{\text{grcm}}, 23, \quad E = 42500^{\text{grcm}}.$$

J'ai calculé les valeurs de $\text{Log}_n \frac{F}{f}$ pour chaque degré jusqu'à -12° (colonne A). Ces valeurs peuvent être comparées à celles déduites des observations de Fischer (colonne C) et de Jühlin (colonne B). Ces dernières ont été calculées avec les valeurs de F et f données par Arrhénius.

En admettant les valeurs de F données par l'expérience, j'ai aussi calculé les valeurs correspondantes de f (colonnes D et D'); on peut comparer celles-ci à celles données par les expériences de Jühlin (E) et de Fischer (E') :

	A.	B.	C.
— 1	0,00960849	0,010528	0,0069837
— 2	0,0192209	0,0199694	0,0176076
— 3	0,0288477	0,027857	0,029929
— 4	0,0384854	0,038101	0,0411753
— 5	0,0481335	0,0482847	0,050958
— 6	0,0577916	0,0570893	0,0620783
— 7	0,0674863	0,06554	0,0746847
— 8	0,077140	0,074637	0,084954
— 9	0,0868296	0,084431	0,0915513
— 10	0,096529	0,09543	0,102877
— 11	0,1062376	0,107276	»
— 12	0,115956	0,11937	»

	D.	E.		D'.	E'.	
0	mm	mm		mm	mm	
— 1	4,255	4,251	—4	4,27	4,28	+1
— 2	3,919	3,916	—3	3,93	3,94	+1
— 3	3,607	3,611	+4	3,62	3,62	0
— 4	3,320	3,321	+1	3,34	3,33	—1
— 5	3,052	3,052	0	3,07	3,06	—1
— 6	2,806	2,808	+2	2,82	2,81	—1
— 7	2,578	2,583	+5	2,60	2,58	—2
— 8	2,638	2,374	+6	2,39	2,37	—2
— 9	2,174	2,179	+5	2,20	2,19	—1
— 10	1,995	1,997	+2	2,04	2,03	—1
— 11	1,830	1,828	—2	»	»	»
— 12	1,673	1,673	—5	»	»	»

Les valeurs de A et B sont toujours très voisines.

Les valeurs de C sont plus différentes de celles de A; elles leur sont toujours supérieures, excepté à -1° et -2° .

La comparaison des valeurs de f est plus importante : les différences de E et D sont tantôt positives, tantôt négatives; elles ne portent que sur le troisième chiffre décimal, qui résulte d'ailleurs du calcul d'interpolation appliqué aux résultats de l'expérience; dans un seul cas, la différence dépasse $\frac{1}{2}$ centième de millimètre.

Les différences sont un peu plus grandes entre D' et E', mais elles sont assez faibles et régulières.

On peut dire que les expériences de Jühlin vérifient la relation (6) d'une manière assez satisfaisante.

Arrhénius avait utilisé les valeurs de Jühlin pour montrer que $\text{Log}_n \frac{F}{f}$ correspondait à une température de t° au-dessous du point triple égale At (A constante).

La vérification de cette relation simple est assez satisfaisante. Mais cette relation est empirique et ne doit pas être introduite dans un raisonnement théorique; elle est en contradiction avec la relation (6). En effet, de cette dernière relation, on tire

$$\frac{d \text{Log}_n \frac{F}{f}}{dT} = \frac{E}{RT^2} \left[-l_0 + (c_e - c_g)(T_0 - T) - \frac{El}{RT^2} \right].$$

Il faudrait donc que $\frac{l}{T^2}$ fût constant, ou sa dérivée

$$\frac{l_T}{T^3} - \frac{c_e - c_g}{2T^2} = 0, \quad c_e - c_g = \frac{2l_T}{T};$$

alors à 0°

$$c_e - c_g = 0,58;$$

l'expérience donne 0,49.

Si la relation empirique d'Arrhénius donne des résultats assez comparables à ceux de l'expérience, cela

tient à ce que les valeurs $\frac{l_T}{T^2}$ varient peu avec la température :

A	0.....	0,001 063 3
»	—1.....	0,001 064 5
»	—2.....	0,001 065 7

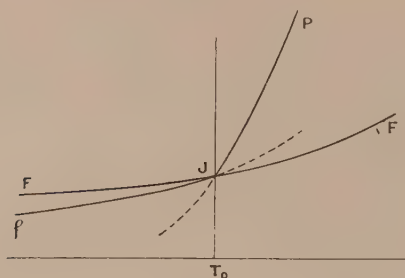
ce coefficient augmente de $\frac{1}{1000}$ de sa valeur par degré.

Pour d'autres corps que l'eau, les variations peuvent être plus considérables, et la relation empirique ne serait pas applicable.

La relation (6) n'est pas non plus générale, elle convient à tous les corps tels qu'on peut appliquer à leurs vapeurs, aux températures de fusion, les lois des gaz parfaits; que leur chaleur spécifique soit à peu près invariable; que, dans les changements de température, le travail extérieur puisse être négligé devant le travail intérieur. Ces trois conditions seront souvent réalisées dans un intervalle de température plus ou moins étendu.

Il est bon de remarquer que la généralité des corps, à l'encontre de l'eau, diminuant de volume en se solidifiant, la pression favorise la solidification et s'oppose à la fu-

Fig. 12.



sion; la pression élève le point de fusion, les accroissements de ces deux quantités sont de même signe. Néanmoins au-dessous du point triple la courbe des valeurs de f

est au-dessous de celle des valeurs de F (exemple : benzène, comparer la figure ci-contre à celle de la p. 20).

Benzène.

Ramsay et Young ont donné pour le benzène des résultats qu'on ne peut prendre en considération, car ces savants ont employé du benzène impur.

On ne peut employer les résultats de Fischer résumés dans les deux formules suivantes :

$$\begin{aligned} f &= 24^{\text{mm}},985 + 1,6856 t + 0,031339 t^2, \\ F &= 26^{\text{mm}},40 + 1,4295 t + 0,04505 t^2, \end{aligned}$$

car on ne peut en déduire la température du point triple.

Mais on peut utiliser les résultats de Ferche. Ils sont résumés dans trois couples de formules. Afin de balancer les erreurs systématiques, j'ai réuni, par addition, ces formules pour obtenir les deux suivantes :

$$\begin{aligned} f &= 24^{\text{mm}},432 + 1,6938 t + 0,070372 t^2, \\ F &= 26^{\text{mm}},4492 + 1,47215 t + 0,04225 t^2. \end{aligned}$$

Elles donnent pour le point triple $t = 5^{\circ},4$; Ferche a précisément trouvé cette valeur par l'expérience.

On peut calculer $\text{Log}_n \frac{F}{f}$ (colonne A) et f (colonne C).

Pour appliquer la relation (6) j'ai pris $R = 1086^{\text{grcm}},5$ en admettant pour densité de vapeur 2,70. Cette densité est très voisine de celle qu'on obtiendrait expérimentalement à $5^{\circ},4$. En effet, Young a donné la densité de vapeur saturée de la benzine par rapport à l'hydrogène de 280° à 80° . En continuant la courbe jusqu'à $5^{\circ},4$ on obtiendrait une valeur un peu plus petite que la densité théorique 2,70; et l'on pourrait remarquer que cette densité est invariable dans un intervalle de température assez étendu; on peut donc lui appliquer les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Dans l'embarras des valeurs à adopter pour l_0 , je l'ai déduit de

$$\frac{d \operatorname{Log}_n \frac{F}{f}}{dT} = \frac{E l_0}{RT_0^2} = \frac{1}{69,25}$$

en calculant $\frac{d \operatorname{Log} F}{dT}$ et $\frac{d \operatorname{Log} f}{dT}$ d'après les deux formules ci-dessus; j'ai obtenu $29^{\text{cal}}, 22$ compris entre $29,089$ (Petterson) et $29,443$ (Pickering); j'ai adopté $c_e = 0,332$ et $c_g = 0,315$ (Dieterici).

Les colonnes B et D contiennent les valeurs calculées de $\operatorname{Log}_n \frac{F}{f}$ et celles de f , en admettant F donné par l'expérience; la colonne G donne la différence des colonnes C et D.

Les expériences ont été faites seulement au-dessus de zéro : on voit que l'accord est satisfaisant.

$t.$	A.	B.	C.	D.	G.
5^0	0,00597912	0,00599737	34,660	34,660	0
4	0,0208295	0,020738	32,333	32,336	+ 3
3	0,035805	0,0356692	30,147	30,152	+ 5
2	0,0506898	0,050701	28,101	28,101	0
1	0,0652795	0,0658326	26,196	26,182	—14

Acide acétique.

Ramsay et Young ont donné les résultats de plusieurs séries d'expériences comprenant un grand nombre de déterminations. J'ai calculé la courbe moyenne des valeurs de F et celle des valeurs de f . Ces courbes se rencontrent à $16^0,8$. Certaines déterminations présentent avec les valeurs données par les courbes des différences, tantôt positives, tantôt négatives, allant jusqu'à $0^{\text{mm}}, 1$ de mercure.

Ces savants ont aussi donné une Table des densités de vapeur saturée de l'acide acétique de 20^0 à 190^0 ; j'en ai

déduit la densité 4,1412, presque exactement le double de la densité théorique $0,0692 \times 30 = 2,076$.

De là $R = 705^{\text{grcm}}$, 57. En prenant $l_0 = 44,34$ (Dietze-rici) $\frac{El_0}{RT_0^2} = 1 : 31,44$, $c_e = 0,51$, $c_g = 0,46$.

A l'aide de la relation (6) j'ai calculé les valeurs de f en admettant celles de F . Dans un intervalle de 3° ces valeurs coïncident avec les valeurs observées, mais elles deviennent ensuite de plus en plus petites.

T.	F.	f observé.	f calculé.	Différence.
16,8	9,64	9,64	»	»
15,8	9,07	8,77	8,78	+0,01
14,8	8,53	7,99	7,99	0
13,8	8,02	7,25	7,25	0
12,8	7,54	6,60	6,57	-0,03
11,8	7,08	6	5,95	-0,05
10,8	6,65	5,50	5,38	-0,12
9,8	6,24	5,03	4,85	-0,18
8,8	5,86	4,60	4,38	-0,23
7,8	5,31	4,21	3,94	-0,27

La relation (6) n'est donc pas applicable à l'acide acétique; et cela n'étonne pas. En effet, la vapeur d'acide acétique ne suit pas les lois de Mariotte et de Gay-Lussac : d'une part, pour une diminution de température de 1° , sa densité augmente de 0,17 fois celle de l'hydrogène; d'autre part, un graphique donné par Ramsay et Young montre que, lorsqu'on opère la détente isotherme de la vapeur, la densité décroît très vite; cela résulte aussi des observations de Bineau. Le terme $RT \log \frac{F}{f}$ ne peut représenter le travail de détente; $f v_f > F V_F$. En prenant pour R la valeur correspondant à la saturation, on prend R trop petit; $\log \frac{F}{f}$ est alors trop grand, f trop petit, ce que le Tableau a mis en évidence.

Pour tous les corps au-dessus du point triple, la courbe des tensions de vapeur du corps solide passe au-dessus de celle du même corps liquide.

Pour les corps où la pression élève le point de fusion, si la pression exercée sur le corps solide pour en empêcher la fusion l'est par un corps gazeux, le corps solide comprimé peut émettre des vapeurs dans le corps qui le comprime; il ne paraît pas impossible qu'on puisse à une température donnée, dans l'atmosphère surmontant le corps solide, trouver la tension de la vapeur émise par ce corps solide. Aucune expérience n'a été faite à ce sujet.

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA TEMPÉRATURE DE FUSION.

La relation (2), p. 60, donne la somme des travaux effectués par le corps dans la fusion; elle est au point triple $-F_0(u_0 - u'_0)$, c'est-à-dire négative; et elle croît en valeur négative, le terme $RT \text{Log} \frac{F}{f}$ étant positif.

Toutefois, s'il était permis d'appliquer la relation (6) des tensions de vapeur à une température très basse, on trouverait pour $RT \text{Log} \frac{F}{f}$ un maximum à $-128^{\circ},58$ et une valeur nulle à -221° où F égalerait f .

On sait que, la température diminuant, $u_f - u'_f$ diminue aussi de valeur; on peut se demander si $u_p - u'_p$ est plus grand ou plus petit que $u_f - u'_f$ à la même température, ou, en d'autres termes, la glace est-elle plus ou moins compressible que l'eau.

Les expériences faites par Thomson sur la fusion de la glace permettent de répondre à cette question.

Soit c le coefficient moyen de compressibilité de la glace entre f et P

$$u_p = u_f[1 - c(P - f)] \quad \text{ou} \quad u_f(1 - cP);$$

le travail de compression de la glace

$$- \frac{P+f}{2} (u_f - u_p) \quad \text{ou} \quad - \frac{P}{2} (u_f - u_F),$$

en négligeant les termes en f .

De même, le travail de décompression de l'eau est

$$+ \frac{P}{2} (u'_F - u'_p),$$

et la somme des travaux de la fusion

$$- \frac{P}{2} (u_f - u_p) - P (u_p - u'_p) + \frac{P}{2} (u'_F - u'_p),$$

en y remplaçant u_p par sa valeur en fonction de u_f et, de même, u'_p en fonction de u'_F ; c' étant le coefficient de compressibilité moyen de l'eau, on a

$$(7) \quad P (u'_F - u_f) + \frac{P^2}{2} (u_f c - u'_F c'),$$

dont la valeur est la même que celle changée de signe des deux membres de l'égalité (6).

Thomson a trouvé que, lorsque la pression croît de 8^{atm} , 1, le point de fusion baisse de $0^{\circ}, 059$; pour 16^{atm} , 8 il baisse de $0^{\circ}, 129$.

Le coefficient de proportionnalité est, dans le premier cas, $0^{\circ}, 00728$ pour 1^{atm} ; dans le deuxième cas $0, 00761$.

Je prends $T_0 = 273, 007$.

A l'aide du deuxième membre de la relation (6) je calcule la somme des travaux de fusion à

$$\begin{array}{lll} 273^{\circ}, 007 - 0^{\circ}, 059 & \text{ou} & 272^{\circ}, 948 \\ 273^{\circ}, 007 - 0^{\circ}, 129 & & 272^{\circ}, 878 \end{array} \quad \begin{array}{l} - 727^{\text{grcm}}, 99 \\ - 1590^{\text{grcm}}, 93 \end{array}$$

Or, $P(u'_F - u_f)$ donne pour la première température $- 725^{\text{grcm}}, 81$ et pour la deuxième $- 1505^{\text{grcm}}, 09$.

D'où, pour le deuxième terme de la valeur de (7), dans

le premier cas, $-2^{\text{grcm}}, 18$, dans le deuxième $-85^{\text{grcm}}, 03$, et pour c , $0,0000482$ et $0,0000478$, valeurs plus petites que celle de c' , $0,0000525$ (M. Amagat); on en conclut que $u_p - u'_p > u_f - u'_f$.

On voit aussi que la somme des travaux de compression de la glace et de décompression de l'eau est négative et devient une fraction de plus en plus importante du travail total de la fusion qu'on ne devra pas en général négliger.

A une température ΔT au-dessous du point triple, on pourra écrire

$$(8) \quad \Delta T \frac{EL_0}{T_0} = \Delta P(u'_0 - u_0) = RT \frac{F - f}{F},$$

$$\Delta P = 1^{\text{atm}}, \quad \Delta T = 0^{\circ}, 007, \quad F - f = 0^{\text{mm}}, 00321 (\text{Hg}).$$

Une relation aussi simple que la précédente peut être établie à toutes les températures au-dessous du point triple par la considération de l'équilibre suivant :

ÉQUILIBRE DE L'EAU SOUS SES TROIS ÉTATS.

Soit un milieu infini à température invariable $T < T_0$ point triple de l'eau; f , F et P représentant des pressions dont la signification a été donnée plus haut.

Dans ce milieu se trouvent deux tubes cylindriques verticaux, de section $= 1$, reliés en haut et en bas par un tube, celui du bas étant muni d'un robinet K .

Ce robinet étant fermé, je suppose, dans le tube de droite, de l'eau jusqu'au niveau G ; au-dessus un piston de glace qui exerce sur l'eau une pression $= P$; le sommet de ce piston de glace est en D , et au-dessus se trouve de la vapeur d'eau. Dans le tube de gauche se trouve de l'eau jusqu'au niveau A et au-dessus de la vapeur d'eau. Pour qu'il y ait équilibre de distillation entre l'eau A et la glace D , il faut que le poids de la colonne de vapeur $AC = F - f$.

Je dis que, le robinet K étant ouvert, aucun changement ne se produit dans les deux tubes, c'est-à-dire qu'il y a équilibre hydrostatique. (Le piston de glace est supposé glissant sans frottement dans le tube de droite.)

En effet, s'il n'en est pas ainsi, si par exemple la pression de droite p est plus grande que celle de gauche p' , en ouvrant le robinet un instant très court, une petite quantité d'eau passera de droite à gauche.

Fig. 13.



Le niveau A montera, le niveau D baissera, par conséquent l'eau se vaporisera en A, se condensera en glace en D, une égale quantité de glace fondra en G jusqu'à ce que tout l'ensemble redevienne identique à ce qu'il était avant l'ouverture du robinet. L'énergie interne n'a pas changé, il n'y a pas eu de travail extérieur effectué; il faut donc que les modifications qui se sont produites dans les deux tubes aient emprunté autant de chaleur qu'elles en ont dégagé, sans quoi il y aurait eu de l'énergie engendrée ou détruite. Ces modifications sont donc toutes réversibles, c'est-à-dire produites par des différences infiniment petites de pression, autrement dit : $p = p'$; l'équilibre hydrostatique existait.

h étant la hauteur du piston de glace, u son volume spécifique *moyen*, H différence de deux niveaux A et DC, u' le volume spécifique *moyen* de l'eau de A à B, l'équilibre hydrostatique est traduit par

$$h \frac{1}{u} = (h - H) \frac{1}{u'} + F - f = P - f.$$

En négligeant les termes en f et F , on a

$$P(u - u') = RT \operatorname{Log}_n \frac{F}{f}.$$

En employant les coefficients de compressibilité moyens c et c' , on retrouve la somme de travaux (7).

L'expression de l'équilibre hydrostatique est donc identique à celle exprimant que la somme des travaux est nulle dans le cycle fermé, réversible et isotherme décrit par la petite masse d'eau qui a été supposée partir du tube de droite, dans le voisinage du robinet, et qui finalement y est revenue; ce cycle comprenant, en plus que celui considéré page 60, le chemin GKB dans lequel la somme des travaux est nulle.

La plupart des cycles isothermes peuvent être représentés par un équilibre où le corps se comprime lui-même par l'action de la pesanteur; mais il faut que le corps soit considéré à chaque niveau à un état correspondant à la pression qu'il supporte. Il ne peut en être ainsi pour les corps pour lesquels la pression produit la solidification.

Remarques sur les corps autres que l'eau. — Si dans la formule (8) de la page 70, on fait $\Delta P = 1$ atm., comme $u' = 1,12674 u$; $= 0,995115$, alors $\Delta T = 0^{\circ},0296$. Ferche a trouvé par l'expérience $0^{\circ},030$. Vérification très satisfaisante.

Le calcul donne aussi dans ces conditions

$$F - f = 0^{\text{mm}},016.$$

Mais l'expérience ne permet pas de vérifier ce résultat.

Fischer avait trouvé qu'au point de fusion du benzène, sous la pression atmosphérique, $F - f = 0^{\text{mm}},44$, nouvelle preuve que ses résultats sont erronés.

L'influence de la pression sur la température de fusion a été étudiée sur le blanc de baleine, la paraffine, par Bunsen; sur le blanc de baleine, la cire, la stéarine, le soufre, par Hopkins; sur le chlorure de carbone, par M. Amagat.

M. Batelli, en déterminant l_0 et $u' - u$ pour les corps précédents, a donné une vérification de la formule de Clapeyron.

M. Damien a en outre montré expérimentalement qu'il y a pour la plupart de ces corps une pression à partir de laquelle un accroissement de pression abaisse le point de fusion, comme dans le cas de la glace.

TENSIONS DE VAPEUR DE LA GLACE, DE L'EAU ET D'UNE SOLUTION AQUEUSE, AU-DESSOUS DE SON POINT DE CONGÉLATION.

Soit $\mathfrak{C}_0$ le point de congélation d'une solution; à $\mathfrak{C} < \mathfrak{C}_0$, soient f tension de vapeur de la glace et $\mathfrak{F}$ celle de la vapeur de la solution; $\mathfrak{L}_0$ chaleur latente interne de fusion de 1^{er} de glace dans la solution à $\mathfrak{C}_0$;

M_1 chaleur spécifique de la solution à laquelle on a ajouté 1^{er} d'eau, M chaleur spécifique de cette solution + 1^{er} de glace; par un raisonnement semblable à celui des pages 60 et 61, on a

$$(7 \text{ bis}) \left\{ \begin{aligned} & R \mathfrak{C} \text{Log}_n \frac{\mathfrak{F}}{f} \\ & = E \left[\frac{\mathfrak{L}_0}{\mathfrak{C}_0} (\mathfrak{C}_0 - \mathfrak{C}) - (M_1 - M) \mathfrak{C} \left(\frac{\mathfrak{C}_0 - \mathfrak{C}}{\mathfrak{C}} - \text{Log} \frac{\mathfrak{C}_0}{\mathfrak{C}} \right) \right]. \end{aligned} \right.$$

On peut aussi considérer un équilibre entre la glace, la solution et la vapeur d'eau; si u_1 est le volume spécifique moyen de la solution au-dessus du niveau inférieur de la

glace on a

$$P(u - u_1) = R\mathfrak{C} \operatorname{Log}_n \frac{\mathfrak{F}}{\mathfrak{F}};$$

à la limite,

$$(8 \text{ bis}) \quad \Delta\mathcal{P}(u_F - u_{\mathfrak{F}}) = R\mathfrak{C}_0 \frac{\mathfrak{F} - f}{\mathfrak{F}} = E \frac{\mathfrak{L}_0}{\mathfrak{C}_0} \Delta T.$$

Cette relation permet de calculer ΔT_s pour une solution et de le comparer à ΔT_e pour l'eau, à condition qu'on néglige la variation de concentration dans une colonne de solution faisant équilibre à $\Delta\mathcal{P}$, on a

$$\frac{\Delta T_s}{\Delta T_e} = \frac{u_f - u_{\mathfrak{F}}}{u_{F_0} - u_{F_0}} \times \frac{l_0}{\mathfrak{L}_0} \times \frac{\mathfrak{C}_0}{T_0}.$$

A remarquer que $\mathfrak{L}_0 = l_{\mathfrak{C}_0}$ chaleur latente interne de fusion de la glace, à la température $\mathfrak{C}_0$ + la chaleur interne mise en jeu dans l'union de l'eau produite avec la solution, chaleur dont on s'occupera plus loin.

Il est à remarquer que l'équilibre précédent ne peut être observé avec d'autre dissolvant que l'eau.

Chaleur de dilution.

On peut, à l'aide d'une solution, faire parcourir à 1^{er} d'eau un cycle isotherme, fermé et réversible, en condensant 1^{er} de vapeur d'eau dans la solution, et ensuite en faisant sortir cette eau de la solution, à l'aide d'une paroi semi-perméable.

1° La vaporisation de 1^{er} d'eau sous la pression de sa vapeur saturante F, à la température T, demande λ'_1 calories pour les travaux internes, et l'énergie pour effectuer le travail extérieur F ($V_F - u'_F$).

2° Dans la détente isotherme de la vapeur de F à $\mathfrak{F}$, le travail effectué est $RT \operatorname{Log}_n \frac{F}{\mathfrak{F}}$ et l'on admet que la variation d'énergie interne C est presque nulle.

3° Si l'on condense cette eau dans la solution, dont la tension de vapeur est $\mathcal{F}$, et si l'on admet que la quantité de solution est très grande afin qu'on puisse négliger la variation de $\mathcal{F}$ résultant de la dilution, le travail extérieur est $\mathcal{F} (K - \mathcal{Q}_{\mathcal{F}})$ et la chaleur observée pour les travaux internes — λ'_2

$K = \frac{dx}{de}$; dx accroissement du volume de la solution ;
 de volume de l'eau ajoutée.

4° Pour enlever l'eau, on comprime d'abord la solution dans un vase ayant une paroi semi-perméable, de $\mathcal{F}$ à $\mathcal{Q}$; $\mathcal{Q} - F$ étant la pression osmotique ou Π , le travail extérieur effectué est — Tr ; — A la variation d'énergie interne.

5° On chasse 1^{er} d'eau sous cette pression $\mathcal{Q}$ à travers la paroi semi-perméable : travail extérieur — $\mathcal{Q}K_p + Fu_F$, variation d'énergie interne B .

6° On décomprime la solution de $\mathcal{Q}$ à $\mathcal{F}$ = travail extérieur Tr' et variation d'énergie interne G .

On a

$$RT \log_n \frac{F}{\mathcal{F}} + \mathcal{F}K_{\mathcal{F}} - Fu'_F - Tr - PK + Fu' + Tr' = 0.$$

En négligeant des termes petits, remplaçant $\mathcal{Q}$ par Π ,

$$(a) \quad RT \log_n \frac{F}{\mathcal{F}} = \Pi K + Tr - Tr'.$$

(Si l'on néglige la compressibilité des solutions, on néglige $Tr - Tr'$ et $K_{\mathcal{F}} = K_p$.)

On a de plus

$$\begin{aligned} \lambda'_1 + G - \lambda'_2 - A + B + G &= 0, \\ \lambda'_1 + G - \lambda'_2 &= A - B - G = \mathcal{O}_T. \end{aligned}$$

$\mathcal{O}_T$ représente la chaleur qu'on a dû fournir à l'eau et à la solution pour les travaux internes dans la dilution réversible à T .

Quand on ajoute directement de l'eau à une solution, le phénomène n'est pas accompli d'une manière réversible; si l'on néglige le travail extérieur, toujours très petit quand on considère l'eau au voisinage de zéro, la chaleur donnée par les mesures calorimétriques représente la variation d'énergie interne $\mathcal{Q}_T$: c'est *la chaleur de dilution*.

Cette chaleur de dilution varie avec la température: si $\mathcal{Q}_0$ est la chaleur de dilution à T_0 , $\mathcal{Q}_T$ à T , M_1 la chaleur spécifique de la solution à laquelle on a ajouté 1^{er} d'eau; M' la somme des chaleurs spécifiques de la solution et de 1^{er} d'eau, un cycle fermé donne

$$(b) \quad D_T = D_{T_0} - (M' - M_1)(T_0 - T).$$

Je considère le cycle élémentaire et réversible suivant: à T , on ajoute l'unité de poids d'eau à une solution; variation de chaleur interne $\mathcal{Q}_T$, travail extérieur effectué W'_T .

On porte la solution de T à $T + dT$, chaleur absorbée: $M_1 dT$.

On enlève l'unité de poids d'eau: variation d'énergie interne $-\mathcal{Q}_{T+dT}$; travail extérieur $-W'_{T+dT}$.

On ramène l'eau et la solution à T : $-M' dT$, chaleur absorbée.

On a

$$(c) \quad \frac{\mathcal{Q}_T}{T} + \mathcal{A} \frac{W'_T}{T} - \frac{\mathcal{Q}_{T+dT}}{T+dT} - \mathcal{A} \frac{W'_{T+dT}}{T+dT} + (M_1 - M') \frac{dT}{T} = 0.$$

En répétant les mêmes opérations réversibles de $T + dT$ à $T + 2dT \dots$, jusqu'à T_0 , faisant la somme, et négligeant les travaux des forces $\mathcal{F}$ et F , on a

$$(d) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\mathcal{Q}_T}{T} + \mathcal{A} R \text{Log}_n \frac{F_T}{\mathcal{F}_T} \\ - \frac{\mathcal{Q}_{T_0}}{T_0} - \mathcal{A} R \text{Log}_n \frac{F_0}{\mathcal{F}_0} + (M_1 - M') \text{Log} \frac{T_0}{T} = 0. \end{array} \right.$$

Remarques :

I. Du cycle élémentaire qui a fourni la relation (c) on tire

$$\partial \text{AR Log}_n \frac{F}{f} + \frac{\partial \mathcal{Q}_T}{T} - \frac{\mathcal{Q}_T}{T^2} dT + \left(\frac{M_1 - M'}{T} \right) dT = 0$$

et

$$\frac{\partial}{\partial T} \text{AR Log}_n \frac{F}{f} = \frac{\mathcal{Q}_T}{T^2}.$$

C'est la relation de Kirchhoff.

II. Babo a établi expérimentalement que, pour quelques solutions, $\text{Log}_n \frac{F}{f}$ ne change pas avec la température.

De telles solutions présentent les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} 1^\circ \text{ RT Log}_n \frac{F}{f} : T &= \text{const.}; \\ 2^\circ \mathcal{Q}_T &= 0 \quad \text{et} \quad 3^\circ M_1 = M'. \end{aligned}$$

Cette dernière propriété exprime que la solution et l'eau qu'on y ajoute suivent la loi des mélanges, ce qui indique que le corps dissous conserve dans ses solutions la même chaleur spécifique, quel que soit le volume de solution dans lequel il se trouve.

La dilution réversible d'une solution étant comparée à une détente du corps dissous pouvant s'opérer grâce au milieu dissolvant, on peut remarquer que les propriétés précédentes sont précisément des propriétés des gaz parfaits.

III. Lorsque $\frac{F}{f}$ croît avec la température, $\mathcal{Q}_0$ et $\mathcal{Q}_T$ sont positifs.

$\frac{\mathcal{Q}_T}{T} - \frac{\mathcal{Q}_0}{T_0} + (M_1 - M') \log \frac{T_0}{T}$ est négatif et croît si T augmente.

L'inverse a lieu si $\frac{F}{f}$ décroît avec la température. Si,

dans ces deux cas, on peut supposer $M_1 = M'$, alors $\mathcal{Q}_T = \mathcal{Q}_T$, et, pour une solution donnée,

$$\left(ART \log \frac{F}{f} + \mathcal{Q}_T \right) : T = \text{const.}$$

L'énergie mise en jeu dans la dilution réversible est proportionnelle à la température absolue.

Valeurs de $M_1 - M'$ déduites des chaleurs spécifiques.

Soit un poids p de solution, de chaleur spécifique c_1 , on y ajoute de d'eau, sa chaleur spécifique varie de dc_1 , on a

$$(M_1 - M') de = (p + de)(c_1 + dc_1) - pc_1 - c_e de,$$

$$M_1 - M' = p \frac{dc_1}{de} - c_e + c_1.$$

On voit que $M_1 - M'$ dépend de P .

Si l'on veut comparer ces valeurs pour les solutions, on peut prendre $p \text{ const.} = 100^{\text{gr}}$, par exemple; mais il est préférable, afin de relier ces valeurs à la concentration, de prendre un poids p de solution renfermant 1^{gr} ou 1 molécule de corps dissous; $\frac{1}{p}$ est la concentration.

En appelant *chaleur de dissolution* d'un sel correspondant à une *concentration donnée*, la chaleur absorbée par la dissolution de 1^{gr} de sel dans la quantité d'eau nécessaire pour amener cette concentration, on voit que la *chaleur de dilution* est la dérivée de la chaleur de dissolution par rapport à la quantité d'eau qui dissout 1^{gr} de sel, ou par rapport au poids de la solution.

Les chaleurs de dilution peuvent donc être calculées à une température donnée d'après les chaleurs de dissolution.

Leur variation avec la température sera trouvée à l'aide de $M_1 - M'$ qu'on peut déduire des chaleurs spécifiques.

Par exemple, M. Mathias a donné la formule suivante pour trouver la chaleur spécifique c_1 d'une solution renfermant 1 équivalent de corps dissous et n équivalents d'eau, 1 étant la chaleur spécifique de l'eau

$$c_1 = \frac{a + n}{b + n};$$

n doit être > 25 .

Si l'on pose $z = \frac{E_s}{E_e}$ = rapport de l'équivalent du corps à l'équivalent de l'eau, on trouve par le calcul que

$$M_1 - M' = \frac{\left(1 - \frac{b}{z}\right) \left(\frac{b}{z} - \frac{a}{z}\right)}{\left[p - \left(1 - \frac{b}{z}\right)\right]^2}.$$

M. Mathias a donné les valeurs de a et b pour quatre-vingts corps environ. Pour un même corps, ces valeurs ne sont pas identiques suivant qu'elles doivent s'appliquer aux résultats obtenus par un expérimentateur ou par un autre; aussi ne doit-on *considérer ces valeurs que comme approchées*.

Cette réserve faite, on peut remarquer que b est toujours $> a$; le deuxième facteur du numérateur est donc toujours positif; b est presque toujours $> z$; d'où le premier facteur est presque toujours négatif; comme le dénominateur est toujours positif, il en résulte que $M_1 - M'$ est, en général, négatif.

Remarquons que $\frac{b}{z}$ pour l'acide acétique est < 1 et égal à $\frac{2,819}{3,53}$; pour le sucre, il est > 1 et égal à $\frac{19,77}{17,88}$, c'est-à-dire que, dans ces deux cas, sa valeur est assez voisine de 1; en admettant $b = z$, $M_1 = M'$, le sucre et l'acide acétique auraient, en solution, la propriété des gaz parfaits : $\frac{dc}{dv} = 0$.

Pour tous les autres corps, les valeurs de b et de z , ou

de $\bar{v}$ et de a sont très différentes, et $M_1 - M'$ a une valeur plus ou moins grande pour une même valeur de p ; elle décroît à peu près en raison inverse de p^2 , elle tend vers zéro pour $p = \infty$.

$\mathcal{Q}_0$ étant la chaleur de dilution d'une solution, correspondant à une température T_0 , cette chaleur de dilution sera nulle à une température T , telle que

$$T - T_0 = \frac{\mathcal{Q}_T}{M' - M_1}.$$

M. Berthelot a conclu de ses travaux que $T - T_0$ devait être d'autant plus grand que la dilution était plus grande; il l'a vérifié quand $\mathcal{Q}_0$ correspond à une absorption de chaleur.

Il a montré, de plus, que la température T ne tarde pas à tomber au dehors des limites réalisables par l'expérience, dans le cas des solutions étendues.

Or, $\mathcal{Q}_0$ décroît en même temps que M' et M_1 . Dans les conditions ordinaires de température, $M' - M_1$ est une fraction assez petite de $\mathcal{Q}_0$; comme leur quotient augmente avec la dilution, on arrive à cette conclusion que, à la limite de dilution, si $\mathcal{Q}$ est un infiniment petit du premier ordre, $M_1 - M'$ est un infiniment petit du deuxième ordre, qu'on peut négliger devant le premier.

On peut donc écrire, pour les *solutions très étendues en général*,

$$RT \log_n \frac{F}{f} + \mathcal{Q}_T : T = \text{const.},$$

cette constante ne dépendant que de la concentration.

Mais on a vu que $\mathcal{Q}_T$ est la dérivée de la chaleur de dissolution; or, il y a des corps (sucre) dont la chaleur de dissolution est toujours petite et ne varie presque pas avec la dilution : $\mathcal{Q}_T$ est très petit par rapport à $RT \log_n \frac{F}{f}$

et l'on a donc, avec une grande approximation,

$$RT \log_n \frac{F}{f} : T = \text{const.},$$

cette constante ne dépendant que de la concentration.

Par des considérations théoriques, M. Bouty a été amené à penser que, pour toutes les solutions à partir d'une dilution très grande, la chaleur de dilution était rigoureusement nulle.

Relation générale de l'abaissement du point de congélation d'une solution.

L'égalité (6) (p. 61) donne la valeur de $RT \log_n \frac{f}{f_0}$; de l'égalité (d) (p. 76), on peut trouver la valeur de $RT \log \frac{F}{f}$. Or, au point de congélation $f = f_0$, ces valeurs sont donc égales et l'on obtient

$$\begin{aligned} & E \left[\frac{L_0}{T_0} (T_0 - T) - (c_e - c_g) T \left(\frac{T_0 - T}{T} \right) - \log_n \frac{T_0}{T} \right] \\ & = RT \log_n \frac{F_0}{f_0} - E \left[\mathfrak{O}_T - \frac{\mathfrak{O}_0 T}{T_0} - (M' - M_1) T \log_n \frac{T_0}{T} \right] \end{aligned}$$

et, en remplaçant $\mathfrak{O}_T$ par sa valeur en fonction de $\mathfrak{O}_0$,

$$\begin{aligned} RT \log_n \frac{F_0}{f_0} = E \left\{ \frac{L_0 + \mathfrak{O}_0}{T_0} (T_0 - T) \right. \\ \left. - [c_e - c_g - (M' - M_1)] T \left(\frac{T_0 - T}{T} - \log_n \frac{T_0}{T} \right) \right\}. \end{aligned}$$

Enfin, pour les solutions où $\mathfrak{O}_0$ est très petit, on peut le négliger et, si $\mathfrak{O}_0 = 0$, on retombe sur l'égalité (6), car

$$\frac{F_0}{f_0} = \frac{F}{f} = \frac{F}{f}.$$

Dieterici a obtenu par une autre voie une expression de $RT \log_n \frac{F_0}{f_0}$ qui correspond au cas particulier où $\mathfrak{O}_0 = \mathfrak{O}_T$

et, par conséquent, $M' = M_1$; ce savant a appliqué cette expression à NaCl, KCl et CaCl_2 pour leurs solutions concentrées. Il a pu calculer les valeurs de $\mathcal{Q}$ résultant des observations de Scholz et de Pickering sur les chaleurs de dissolution. En admettant, pour une concentration donnée, l'abaissement trouvé par Rüdorff, de Coppet ou Pickering (sans aucune correction de $\Delta T_1 - \Delta T_e$) (p. 74), il a calculé les valeurs de $RT_0 \log_a \frac{F_0}{\mathcal{F}_0}$ qu'il a comparées à celles résultant de ses mesures de F_0 et $\mathcal{F}_0$; il a trouvé entre elles une concordance variable, assez approchée.

Il eût été intéressant de faire l'inverse et de calculer, pour une concentration donnée, avec $\mathcal{F}_0$ correspondant, l'abaissement du point de congélation, afin de le comparer à celui qui a été observé; mais la formule est, dans ce cas, d'une application difficile. De plus, les erreurs sur $\log_a \frac{F_0}{\mathcal{F}_0}$ amènent des erreurs 104 fois plus grandes sur $T_0 - T$, et l'on ne pourrait pas dire si les divergences entre le calcul et l'observation proviennent de l'expression elle-même, où l'on néglige de $M' - M_1$, ou de l'inexactitude dans la détermination de $\frac{F_0}{\mathcal{F}_0}$.

Je vais me borner à tirer de l'expression ci-dessus quelques conséquences dont je chercherai la vérification.

Cette expression peut être écrite

$$\log \frac{F_0}{\mathcal{F}_0} = \frac{EI_0}{RT_0 T} (T_0 - T) \left(1 + \frac{\mathcal{Q}_0}{t_0} \right) - \frac{E}{RT} (T_0 - T) T \left(\frac{1}{T} - \frac{\log_a \frac{T_0}{T}}{T_0 - T} \right) [c_e - c_g - (M' - M_1)].$$

Or, pour les solutions très diluées, $M' - M_1$, en général positif, diminue la valeur de $c_e - c_g$ et, par suite, celle du deuxième terme; or, même sans cela, on a vu

que le facteur de $T_0 - T$ dans le deuxième terme est seulement le $\frac{1}{1000}$ de $\frac{El_0}{RT_0T}$ lorsque $T_0 - T = 1^\circ$. La valeur de $T_0 - T$ pouvant être seulement donnée avec cette approximation, on pourra donc négliger le deuxième terme et admettre, jusqu'à -1° ,

$$\text{Log}_n \frac{F_0}{f_0} = \frac{El_0}{RT_0T} \left(1 + \frac{\mathcal{O}_0}{l_0} \right) (T_0 - T).$$

Au-dessous de 1° , on pourra encore employer cette formule mais en se rappelant que le coefficient de $T_0 - T$ a été diminué de moins de $\frac{1}{1000}$ de sa valeur par degré d'abaissement.

A la limite extrême de dilution $\mathcal{O}_0 = 0$: alors

$$\Delta \text{Log}_n \frac{F_0}{f_0} = \frac{El_0}{RT_0} \Delta T = \frac{1}{104,17} \Delta T \quad (\text{Kolacek, Guldberg}).$$

Quelle que soit la manière d'exprimer la concentration, on peut diviser les deux membres de chacune des égalités ci-dessus par la concentration ; on aura, par exemple, à la limite

$$\Delta \text{Log} \frac{F_0}{f_0} : \Delta s = \frac{1}{104,17} \frac{\Delta T}{\Delta s}.$$

Traçons avec les concentrations pour abscisses les courbes des valeurs de

$$\text{Log}_n \frac{F_0}{f_0} : s = A \quad \text{et} \quad T_0 - T : \left(s \times \frac{RT_0T}{El_0} \right) = B,$$

les valeurs de $\text{Log} \frac{F_0}{f_0}$ résultant des expériences de Dieterici et celles de $T_0 - T$ étant les valeurs que j'ai trouvées.

Pour les solutions concentrées de SO^4H^2 et CaCl^2 où $\mathcal{O}_0$ est négatif, les valeurs de B sont plus grandes que celles de A pour une même concentration ; la courbe B

est au-dessus de celle de A. C'est l'inverse pour les solutions de KCl, NaCl, KBr où $\mathcal{O}_0$ est positif.

Pour les solutions très étendues, la vérification des relations ci-dessus ne peut être faite rigoureusement.

Dieterici a cependant donné pour les solutions de KCl, KBr et NaCl les valeurs de $\text{Log}_n \frac{F_0}{\mathcal{F}_0}$ correspondant à $\frac{1}{16} \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$ molécule pour 1000^{gr} d'eau, et ses déterminations ont été faites avec toute la précision possible; mais cette précision est insuffisante.

En effet, Dieterici donne les valeurs de $\mathcal{F}_0$ en millièmes de millimètre de mercure : l'erreur probable ne dépasse pas 0^{mm},005; or, pour $\frac{1}{16}$ de molécule de NaCl ou KCl, $\mathcal{F}_0 = 4^{\text{mm}},610$, $F_0 = 4^{\text{mm}},620$, valeur approchée de $\text{Log}_n \frac{F_0}{\mathcal{F}_0} = \frac{10}{4620}$; l'erreur relative sur cette valeur est du même ordre de grandeur qu'elle.

Si, maintenant, pour trouver les valeurs limites de B, on n'utilise que les valeurs correspondant à des concentrations assez grandes, lorsque l'erreur relative qu'on peut commettre est très petite, et si l'on prolonge les courbes B jusqu'à l'origine, à cause *de la forme particulière de ces courbes*, on obtiendra des valeurs trop petites (1). Cette conclusion est conforme aux résultats donnés dans le Tableau suivant :

NaCl.....	Limite A	0,3291	Limite B	0,3115
KCl..	»	0,3280	»	0,32
KBr.....	»	0,3349	»	0,3118
CaCl ²	»	0,4972	»	0,24
SO ⁴ H ²	»	0,4531	»	0,30

(1) Les résultats des mesures de plusieurs savants sur les tensions de vapeur des solutions à d'autres températures que 0° ne peuvent être pris en considération, car la limite de $\text{Log} \frac{F_0}{\mathcal{F}_0} : s$ varie avec la température, ainsi que le montrent les résultats eux-mêmes et ainsi que l'indique la relation d (p. 76) dont on peut diviser tous les membres par s .

Les différences entre les valeurs limites de A et B de ce Tableau atteignent une valeur relative importante pour CaCl^2 et SO^4H^2 .

Précédemment, on a remarqué que, pour ces corps, la courbe A était au-dessous de la courbe B pour les solutions concentrées; si, pour les solutions diluées, il en est encore de même, il en résulte que la courbe A présentera un minimum correspondant à celui de B et encore plus accentué, puisque ces deux courbes A et B doivent avoir même ordonnée à l'origine. Il n'en serait pas ainsi, si, comme on peut le supposer, Θ_0 changeait de signe dans le voisinage du minimum; alors la courbe A couperait la courbe B et lui deviendrait supérieure pour les solutions très diluées.

Ce point m'a paru important à élucider.

Les chaleurs de dissolution de CaCl^2 et SO^4H^2 ont été recherchées par plusieurs savants. Thomsen, notamment, a trouvé les chaleurs de dissolution de l'acide sulfurique; la formule empirique qu'il a donnée indique qu'il n'y a pas de maximum et que, par suite, la dilution est toujours accompagnée d'un dégagement de chaleur, quelle que soit la concentration; mais cette formule empirique ne rend pas compte de tous les résultats qu'il a observés; de plus, l'application des chaleurs spécifiques qu'il a déterminées ne donne pas, pour la variation de la chaleur de dilution avec la température, des résultats concordant avec ses déterminations expérimentales.

J'ai donc été amené à rechercher directement à 0° le signe de la chaleur de dilution des solutions étendues de SO^4H^2 par les expériences suivantes :

Dans l'éprouvette cryoscopique de mon appareil, je mets 80^{gr} d'eau; dans cette éprouvette se trouvent suspendus : le thermomètre au $\frac{1}{2000}$ de degré, une pipette recourbée, contenant dans sa partie renflée 7 à 8^{cc} d'une solution sulfurique de concentration connue; une goutte

de mercure à la partie inférieure de la pipette isole la solution de l'eau pure.

Je refroidis l'éprouvette cryoscopique jusqu'à une température très voisine de zéro, en mettant de la glace au-dessus du cylindre tournant, de l'eau ordinaire autour de ce cylindre et, à l'extérieur, un mélange de glace et de sel. Après avoir obtenu une température stationnaire pendant quelques minutes, j'opère le mélange du contenu de la pipette avec l'eau qui l'entoure, en chassant ce contenu par compression de l'air.

Résultats : j'obtiens une variation de température de

	Pour 100.
+ 0,009 pour une solution à.....	0,5
+ 0,0115 »	1
+ 0,014 »	1,5

En mettant, dans la pipette, de l'eau distillée j'ai obtenu dans un essai une variation de $-\frac{1}{2000}$ de degré, ce qui montre l'erreur maximum des résultats précédents.

Il n'y a donc pas de changement de signe dans la chaleur de dilution des solutions étendues d'acide sulfurique à zéro : *l'explication du minimum du coefficient d'abaissement reste à trouver.*

L'acide acétique, dont la dilution, d'après Thomsen, dégage toujours de la chaleur à partir d'une certaine quantité d'eau, correspondant à $8\text{H}^2\text{O}$, ne présente pas de minimum pour les valeurs de B. Il se sépare encore des corps précédents, par ce fait que la capacité calorifique d'une solution d'acide acétique est un peu plus grande, pour les solutions concentrées et de moyenne concentration, que celle de l'eau et de l'acide entrant dans cette solution; la chaleur de dilution change de signe par une élévation de température : c'est une conclusion que M. Berthelot a tirée de ses expériences.

A noter aussi que, à partir d'une certaine dilution, la

chaleur de dissolution n'augmente plus et que, par suite, la chaleur de dilution des solutions très étendues d'acide acétique est négligeable; les deux courbes A et B se confondent donc pour les solutions très diluées.

Il est à remarquer que les considérations théoriques exposées précédemment n'ont pu conduire à une relation directe entre l'abaissement du point de congélation et la concentration; pour en obtenir une, il faut faire intervenir une hypothèse : c'est ce qu'a fait Van't Hoff.

On va le voir dans le Chapitre suivant.

Pression osmotique.

Van't Hoff a fait faire un grand progrès à l'étude des solutions par la considération de la pression osmotique et l'emploi de parois semi-perméables.

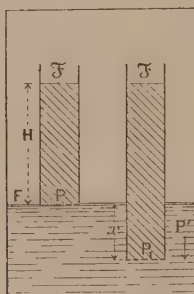
La pression osmotique développée dans une solution peut être équilibrée et mesurée par l'emploi d'un manomètre, comme l'a fait Pfeffer, ou bien équilibrée par le poids de la solution même dans un tube osmotique, comme l'ont montré, pour la première fois, MM. Gouy et Chaperon.

Les mesures directes n'ont été faites que dans le premier cas et l'on a vu que Van't Hoff avait été conduit à comparer la pression osmotique à la force élastique des gaz et des vapeurs. Le deuxième cas est intéressant à considérer, car il va nous conduire à des conclusions toutes différentes.

Soit, dans un milieu infini, à température invariable, un vase clos contenant de l'eau pure; à la partie inférieure un tube cylindrique de section égale 1 est fixé de telle sorte que sa base fermée par une paroi semi-perméable soit au niveau de l'eau pure. Ce tube contient une solution qu'on suppose en équilibre osmotique : cette solution à sa surface libre est en contact avec la vapeur d'eau, qui remplit le reste du vase clos.

MM. Gouy et Chaperon ont admis que, l'équilibre osmotique existant, il doit y avoir aussi équilibre de distillation au sommet de la solution, c'est-à-dire que si $\mathcal{F}$ est la tension de vapeur émise par la solution, F celle émise par

Fig. 14.



l'eau pure, $F - \mathcal{F}$ représente le poids d'une colonne de vapeur d'eau comprise entre le niveau de l'eau et celui de la solution. La distance de ces deux niveaux est la *hauteur osmotique* H .

A une température donnée, elle ne dépend que de $\mathcal{F}$ et, par suite, que de la concentration au sommet de l'osmomètre.

P étant le poids de la solution, Π la pression osmotique, on a

$$\Pi = P + \mathcal{F} - F = P - (F - \mathcal{F}),$$

V étant le volume spécifique de la solution au contact de la paroi semi-perméable, la relation de Van't Hoff est

$$\Pi V = i R_s T.$$

Si l'on considère un tube osmotique dont la base semi-perméable est au-dessous du niveau de l'eau pure, $\mathcal{F}$ étant encore la tension de vapeur de la solution, si P_1 est le poids de la solution, P' le poids de l'eau déplacée par la

partie immergée du tube, on a au niveau inférieur

$$\Pi_1 = P_1 - (F - \tilde{F}) - P'.$$

Si x est la longueur immergée du tube, D le poids spécifique de la solution, $\mathcal{O}$ celui de l'eau, au niveau x , on a

$$d\Pi = dP_1 - dP' = dx(D - \mathcal{O}).$$

La pression osmotique augmente avec la profondeur. Mais le volume spécifique V change aussi suivant une loi inconnue; on ne peut donc dire si la relation de Van't Hoff s'applique à toutes les profondeurs.

Par la considération d'un cycle où l'on fait entrer de l'eau dans une solution, sous des pressions différentes et d'une manière réversible, M. Charpy (reproduisant un raisonnement de M. Robin) a montré que la pression osmotique d'une solution donnée variait par la pression extérieure, d'après la relation

$$\Pi_1 - \Pi = (P_1 - F)(1 - K) : K,$$

Π_1 pression osmotique correspondant à la pression P' , Π correspondant à F ; K coefficient de contraction.

D'après cela, la pression osmotique d'une solution serait indépendante de la pression extérieure quand $K = 1$ et, quand K serait différent de 1, la relation de Van't Hoff ne serait pas applicable, quelle que soit la pression extérieure.

Il est inutile d'ajouter que la relation ci-dessus a été établie en supposant l'eau et la solution incompressibles, et, par suite, K indépendant de la pression.

Si, dans la paroi du tube osmotique, au-dessus du niveau de l'eau, on suppose placée une paroi semi-perméable, il n'en sortira pas d'eau à l'état liquide; en effet, s'il y avait de l'eau à l'extérieur du tube, elle pénétrerait au contraire dans la solution, puisque celle-ci, au contact de cette paroi, se trouve sous une pression inférieure à

la pression osmotique (celle exercée sur la solution au niveau de l'eau à l'état liquide).

Il ne peut donc y avoir, à travers cette paroi semi-perméable, que vaporisation de l'eau de la solution ou liquéfaction de la vapeur dans la solution.

Si l'équilibre osmotique existait au bas du tube osmotique au contact de l'eau liquide, l'équilibre osmotique doit aussi exister dans la nouvelle paroi, entre la solution et la vapeur, car, s'il en était autrement, il y aurait un mouvement perpétuel de vapeur dans le tube osmotique.

La paroi semi-perméable peut être supposée aussi grande qu'on voudra, comprendre le tube tout entier, non seulement dans la vapeur, mais encore dans l'eau; la surface libre du liquide étant elle-même une paroi semi-perméable, quand le corps dissous n'est pas volatil, il en résulte que le tube tout entier représente une cellule à parois semi-perméables contenant une solution en équilibre osmotique avec l'eau ou la vapeur à l'extérieur.

A un niveau quelconque, la pression osmotique est égale au poids de la solution qui est au-dessous de ce niveau, diminué du poids de la vapeur et de l'eau déplacé.

Cette pression osmotique développée en présence de la vapeur croît donc de zéro à la valeur qu'elle atteint lorsque la vapeur se condense en eau pure; puis, en présence de l'eau liquide, elle croît encore avec la pression exercée sur cette eau; le volume spécifique du corps dissous ne varie évidemment pas en raison inverse de la pression osmotique.

La pression osmotique développée dans une solution ne dépend donc pas seulement de la concentration de la solution et de la température: elle dépend encore de l'état physique de l'eau au contact de la paroi semi-perméable et de la densité qu'elle a dans chacun de ses deux états, vapeur ou liquide.

En un mot, elle dépend des deux fluides situés de

part et d'autre de la paroi semi-perméable; elle est reliée d'une manière étroite aux phénomènes moléculaires ayant leur siège dans cette paroi et dont la nature nous échappe (phénomènes qui se produisent à la surface libre d'une solution entre cette solution et la vapeur qu'elle émet).

Dans son Mémoire fondamental (14 octobre 1885), Van't Hoff avait considéré la pression osmotique comme due à une action exercée par les particules dissoutes sur le dissolvant : « chacune des particules du corps dissous exerçant sur celles du dissolvant une action différente de celle des autres : si la dilution est assez grande, *l'attraction totale* sera proportionnelle au nombre de molécules dissoutes ».

Actuellement, Arrhénius, Van't Hoff et d'autres savants admettent que la pression osmotique est de même nature que la force élastique des gaz : ils supposent qu'elle est due au choc des plus petites particules du corps dissous contre les parois du vase qui renferme la solution. Elle ne dépendrait donc pas de l'état physique et de la densité de l'eau extérieure. Cette hypothèse est donc en contradiction avec les faits et les conclusions qui ont été donnés plus haut.

On sait que le fait expérimental qui sert de soutien à cette hypothèse est le suivant : dans le cas des solutions de sucre, on a pu mesurer directement la pression osmotique; on l'a trouvée à peu près égale à la pression qu'aurait eue le corps dissous s'il avait occupé le même espace à l'état gazeux en suivant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Ce fait concorde bien avec celui qu'on a remarqué dans l'étude des chaleurs spécifiques (p. 79).

Mais ce fait ne saurait être suffisant pour identifier la pression osmotique et la pression gazeuse dans tous les cas.

On sait d'ailleurs que, dans le cas des électrolytes, alors que l'eau ne supporte d'autre pression que celle de

sa vapeur, la pression osmotique et la pression gazeuse sont loin d'être égales; et que pour les identifier il faut faire intervenir l'hypothèse de la dissociation du corps dissous en ions ayant les propriétés cinétiques des molécules.

Laissant de côté toute hypothèse sur la nature de la pression osmotique, je me propose d'utiliser la relation générale de Van't Hoff $\Pi V = iR_s T$ pour trouver une relation entre l'abaissement du point de congélation et la concentration.

D'après Van't Hoff, le coefficient i est invariable pour les solutions très étendues de tous les corps.

Abaissement du point de congélation des solutions étendues qui suivent la relation de Van't Hoff.

Considérons dans un tube osmotique, de section 1, une solution (d'une substance non volatile) en équilibre du côté de la paroi semi-perméable avec l'eau pure, dont la surface libre est sur le même plan horizontal que cette paroi, et à son sommet avec la vapeur émise par l'eau, le tout étant dans un vase clos, dans un milieu à température invariable.

Supposons que cette température soit celle de la congélation de la solution à sa surface libre, c'est-à-dire que la tension de vapeur de la solution soit la même que celle de la glace à cette température $\mathcal{F} = f$.

J'ai trouvé (p. 61) la hauteur osmotique

$$H = R_e T \operatorname{Log}_n \frac{F}{f},$$

en fonction de T_0 , T_e , c_e , c_g , l_0 .

Π étant la pression osmotique, D_m le poids spécifique moyen de la solution, d celui de la colonne de vapeur d'eau déplacée, on a

$$H = \Pi : D_m - d.$$

La relation de Van't Hoff donne

$$\Pi V = i R_s T,$$

V et R_s se rapportant à 1^{er} de corps dissous.

Ces deux formules donnent

$$H = \frac{i R_s T}{(D_m - d) V}.$$

En exprimant la concentration par le poids du corps dissous existant dans 100^{gr} de solution ou dans un volume 100 : D, D étant le poids spécifique de la solution au contact de la paroi semi-perméable, le volume occupé par 1^{er} de corps dissous est 100 : $sD = V$, d'où

$$H = i R_s T \frac{s}{100} \frac{D}{D_m - d},$$

et, par suite, =

$$RT \operatorname{Log}_n \frac{F}{\mathcal{F}} = E \left[\frac{l_0}{T_0} (T_0 - T) - (c_c - c_g) T \left(\frac{T_0 - T}{T} - \operatorname{Log}_n \frac{T_0}{T} \right) \right].$$

Si dans cette parenthèse on 'ne conserve que le premier terme, on a

$$E \frac{l_0}{T_0} (T_0 - T) = i R_s T \frac{s}{100} \frac{D}{D_m - d},$$

$$(T_0 - T) = i \frac{R_s T T_0}{E l_0} \frac{s}{100} \frac{D}{D_m - d}.$$

Si l'on suppose que la solution a une concentration uniforme dans toute la hauteur de la colonne osmotique, que le poids spécifique peut être considéré comme invariable, TT_0 étant remplacé par T_0^2 , on a pour les solutions très étendues

$$T_0 - T = \frac{i R_s T_0^2}{E l_0} \frac{s}{100} = \frac{i R_s T_0^2}{E l_0} \frac{\mathcal{M}_s}{100} n,$$

$\mathcal{M}_s$ étant le poids moléculaire du corps dissous et n le nombre de molécules dissoutes dans 100^{gr} de solution.

L'abaissement du point de congélation des solutions très étendues qui suivent la relation de Van't Hoff est

proportionnel au poids du corps dissous ou au nombre de molécules dissoutes dans 100^{gr} de solution.

$R_s \mathcal{N}_s = R$ constante moléculaire des gaz parfaits ;

comme $\frac{R}{E \times 100} = 0,01988$, on a

$$T_0 - T = i \times 0,01988 \frac{T_0^2}{l_0} n = i \times 18,696 \times n.$$

L'abaissement moléculaire limite égale 18,696*i*.

Van't Hoff admet que l'abaissement du point de congélation est proportionnel au nombre de molécules existant dans l'unité de volume de solution ; M. Duhem admet, au contraire, que l'abaissement du point de congélation est proportionnel au nombre de molécules dissoutes dans 100^{gr} d'eau : c'est la loi de Blagden. Il admet, en outre, que le coefficient *i* a la même valeur pour toutes les solutions formées avec plusieurs corps qu'il considère comme appartenant à la même série.

Ces divergences tiennent à ce qu'on néglige, pour établir la relation des solutions très étendues, des termes qui ne sont nuls que pour un abaissement nul.

Voyons la valeur de ceux que j'ai négligés.

1° Au lieu d'employer la relation des tensions de vapeur que j'ai donnée, j'aurais pu utiliser la règle empirique d'Arrhénius

$$\text{Log}_n \frac{F}{f} = G(T_0 - T) ;$$

j'aurais obtenu

$$\begin{aligned} T_0 - T &= \frac{i}{G} \frac{R_s}{R_e} \frac{s}{100} \frac{D}{D_m - d} \\ &= \frac{i}{G} \frac{\mathcal{N}_e}{\mathcal{N}_s} \frac{s}{100} \frac{D}{D_m - d} = i \frac{\mathcal{N}_e}{G} \frac{n}{100} \frac{D}{D_m - d} \quad (1). \end{aligned}$$

(1) $\frac{T_0 - T}{n \mathcal{N}_e}$ qu'on peut déduire de cette expression est ce que M. Raoult a trouvé constant dans sa loi générale de congélation des dissolvants (p. 4). On pourrait en faire, d'après les matériaux de cette Thèse, une discussion complète.

Le terme G croissant de moins de $\frac{1}{1000}$ de sa valeur pour un abaissement de 1° , l'erreur sur l'abaissement du point de congélation étant de cet ordre de grandeur, la relation précédente est aussi approchée qu'on peut le désirer, pour un abaissement ne dépassant pas 1° .

2° Si l'on admet que la concentration et le poids spécifique sont invariables dans toute la colonne osmotique, ou si l'on admet que l'erreur résultant de cette supposition est du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale, alors n se rapporte au sommet de la colonne osmotique; de plus $\frac{D}{D_m - d} = 1$ avec une erreur négligeable, car, pour $D = 1$, ce terme égale 1,000004; quand D augmente, d diminue; par conséquent, pour des hauteurs osmotiques plus grandes, ce terme se rapproche de 1.

Si donc cette supposition est fondée, on arrive à cette conclusion que jusqu'à -1° , et avec une approximation de $\frac{1}{1000}$, l'abaissement du point de congélation est proportionnel au poids du corps dissous dans 100^{gr} de solution.

Avant d'appliquer cette relation aux résultats expérimentaux que j'ai obtenus, il est utile de trouver des propriétés des solutions étendues suivant la relation de Van't Hoff.

Si l'on a la double relation

$$H = R_e T \log_n \frac{F}{f} = i R_s T \frac{s}{100} \frac{D}{D_m - d},$$

on tire

$$\log_n \frac{F}{f} = i \frac{R_s}{R_e} \frac{s}{100} \frac{D}{D_m - d} \quad (1).$$

(1) On peut déduire de cette expression

$$\log_n \frac{F}{f} = i \frac{D}{D_m - d} n : \frac{100}{\mathfrak{N}_e},$$

Alors, en négligeant la variation de concentration et de poids spécifique dans la colonne de solution, on a, i étant constant :

1° $\text{Log}_n \frac{F}{f}$ est proportionnel au poids du corps dissous dans 100^{gr} de solution ;

2° $\text{Log}_n \frac{F}{f}$ pour une concentration donnée est indépendant de la température (loi de Babo) ; ce qui signifie que la hauteur osmotique ou le travail osmotique est proportionnel à la température absolue et que la *chaleur de dilution est nulle*.

Si l'on tient compte de $\frac{D}{D_m - d}$, les deux conséquences précédentes ne sont qu'approchées.

COMPARAISON AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Parmi les onze corps que j'ai étudiés, le sucre, dont la chaleur de dilution est extrêmement faible, NaCl, KBr, KCl, C²H⁴O² dont la chaleur de dilution est, pour les solutions très étendues, très petite en comparaison du travail osmotique, sont les seuls corps pour lesquels les résultats expérimentaux peuvent être représentés par la relation

$$T_0 - T = \frac{1}{G} \frac{M_c}{M_s} \frac{s}{100}.$$

J'ai trouvé les abaisséments moléculaires suivants :

en négligeant $\frac{D}{D_m - D}$ et posant $\frac{100}{M_c} = N$, on a

$$\text{Log}_n \frac{F}{f} = i \frac{n}{N},$$

relation donnée autrefois par M. Raoult.

CONGÉLATION DES SOLUTIONS AQUEUSES ÉTENDUES. 97

NaCl.....	à la limite	34,28	à — 1°	34,40
KCl.....	»	34,16	»	34,22
KBr.....	»	34,82	»	34,95
C ² H ³ O ² ...	»	18,5	»	18,6
C ¹² H ²² O ¹¹ .	»	18,77	»	22,4

Pour les quatre premiers corps la relation peut être appliquée sans erreur notable; on peut néanmoins remarquer que l'abaissement moléculaire à — 1° dépasse celui à 0° tandis qu'il aurait dû décroître de $\frac{1}{4000}$ de sa valeur, comme le terme $\frac{1}{G}$.

Mais pour le sucre l'erreur serait considérable. On n'a donc pas le droit de négliger dans tous les cas la variation de la concentration dans une colonne de solution : la proportionnalité entre l'abaissement du point de congélation et le poids du sel dissous dans 100^{gr} de solution n'est donc pas rigoureuse; elle n'est même pas approchée dans tous les cas.

AUTRES RELATIONS.

Si l'on néglige les effets de la compressibilité des solutions : 1° la variation de volume; 2° le travail; 3° la chaleur mise en jeu dans la compression, on trouve des relations assez simples.

On a obtenu

$$(1) \quad H = i R_s T \frac{s}{100} \frac{D}{D_m},$$

en négligeant d ; si Π_1 est la pression osmotique de la solution au sommet du tube osmotique (en présence de l'eau liquide), s_1 la concentration, D_1 le poids spécifique correspondant :

$$(2) \quad \frac{\Pi}{\Pi_1} = \frac{s D}{s_1 D_1}.$$

D'autre part, p. 75, on a obtenu

$$(3) \quad \Pi_1 K = R_e T \text{Log}_n \frac{F}{f} = H.$$

On déduit

$$H = i R_s T \frac{s_1}{100} D_1 K,$$

et

$$T_0 - T = \frac{i R_s}{G R_e} \frac{s_1}{100} D_1 K,$$

en remplaçant K par sa valeur

$$T_0 - T = \frac{i}{G} \frac{R_s}{R_e} \frac{s_1}{100} \left(1 + \frac{s_1}{D_1} \frac{dD_1}{ds_1} \right).$$

Dans le cas de corps plus lourds que l'eau en solution dans ce dissolvant, $\frac{dD_1}{ds_1}$ est $+$; le terme $\frac{s_1}{D_1} \frac{dD_1}{ds_1}$ est non seulement positif, mais sa valeur croît avec la concentration; on peut donc conclure que, dans ce cas, $\frac{T_0 - T}{s_1}$ croît avec la concentration et que cet accroissement dépend de la valeur du terme entre parenthèses.

Si $\frac{dD_1}{ds_1}$ était négatif, ce serait l'inverse.

En appelant S le poids du corps dissous dans 100^{cc} de solution à la base du tube osmotique, S_1 au sommet, on peut encore obtenir des relations (1), (2) et (3),

$$\frac{S}{S_1} = K D_m.$$

D'autre part, $\frac{1}{K} = D - S \frac{dD}{dS}.$

Cas particulier. — Dans le cas des solutions sucrées, on peut reconnaître, avec les Tables de densités, que $\frac{dD}{dS}$ est const. $= \frac{D-1}{S}$, c'est-à-dire que $K = 1$ pour des concentrations inférieures à 20 pour 100; il diminue ensuite très peu quand la concentration croît.

On a pour ces solutions

$$T_0 - T = \frac{i}{G} \frac{R_s}{R_e} \frac{1}{100} S_1.$$

L'abaissement du point de congélation est proportionnel au poids du corps dissous dans 100 volumes de solution; c'est ce que Van't Hoff a énoncé.

De plus, ici $\frac{S}{S_1} = D_m$ donne une relation entre S , s , S_1 et D_m .

Mais on peut encore, dans ce cas particulier d'une solution de sucre, trouver une relation entre les concentrations à divers niveaux dans un tube contenant cette solution, en admettant la relation de MM. Robin et Charpy.

On a vu que, dans un tube osmotique (p. 89),

$$d\Pi = dx(D - \mathbb{D});$$

d'autre part, $\Pi = R_s TS$,

$$dx(D - \mathbb{D}) = R_s T dS;$$

or $D - \mathbb{D} = D - 1 = S \frac{dD}{dS} = Sa$,

$$dx = \frac{R_s T}{a} \frac{ds}{S}.$$

Cette égalité peut s'appliquer, x étant négatif, c'est-à-dire, pour le contenu du tube osmotique au-dessus du niveau de l'eau pure, puisque dans cette égalité il n'entre aucune quantité dépendant de l'extérieur; on a donc

$$H = \frac{R_s T}{a} \log_n \frac{S}{S_1}.$$

Cette relation indique que le sucre, étant supposé seul et à l'état de gaz parfait dans la colonne de solution, serait distribué, de telle sorte qu'à chaque niveau, sa force élastique $\propto$ son volume spécifique $= \frac{R_s T}{a}$.

Résultat contraire à celui que Van't Hoff a trouvé pour la solution au niveau de l'eau où cette force élastique = la pression osmotique Π . Je reviendrai sur ce point.

COMPARAISON DES RELATIONS PRÉCÉDENTES AVEC LES RÉSULTATS
EXPÉRIMENTAUX.

On a obtenu, page 98,

$$T_0 - T = \frac{i}{G} \frac{\partial \mathcal{N}_e}{\partial \mathcal{N}_s} \frac{s_1}{100} \left(1 + \frac{s_1}{D_1} \frac{ds_1}{dD_1} \right);$$

si $n_1 = \frac{s_1}{\partial \mathcal{N}_s}$, on devrait avoir

$$\frac{T_0 - T}{n_1} = A \left(1 + \frac{s_1}{D_1} \frac{ds_1}{dD_1} \right)$$

avec une erreur relative de $\frac{4}{1000}$ seulement pour 1° , A étant l'abaissement moléculaire à l'origine.

Les Tableaux suivants donnent (1) la valeur de $\frac{T_0 - T}{n_1 A}$ déduites de la relation précédente, et (2) celles données par mes expériences; dans le premier cas, $\frac{1}{D_1} \frac{dD_1}{ds_1}$ est calculé, d'après les Tables de M. Charpy, à 0° pour NaCl et KCl.

Les abaissments observés et donnés dans les Tableaux (p. 45 et suivantes) ont été corrigés pour obtenir les abaissments se rapportant à une pression égale à la tension de vapeur de la solution (p. 74). J'ai admis $\mathcal{L}_0 = l_0$, ce qui n'est pas exact, et je néglige la variation de concentration dans une colonne de dissolution du poids de 1 atmosphère; mais il faut remarquer que les corrections sont très faibles : à l'exception de celle à faire sur $10^\circ,642$, la plus forte correction sur les trois premiers corps est de $0^\circ,004$ se rapportant à KBr; pour le sucre, les corrections vont jusqu'à $0^\circ,009$.

Na Cl.

	(1).	(2).		(1).	(2).
0°			0°		
0,454	1,005	1,000	2,066	1,025	1,016
0,618	1,007	1,001	2,534	1,830	1,025
1,066	1,013	1,004	2,835	1,033	1,033
1,219	1,015	1,006	2,920	1,034	1,034
2,474	1,018	1,008	3,142	1,037	1,042

KCl.			KBr.		
⁰ 1,544	1,022	1,002	⁰ 1,522	1,036	1,014
3,537	1,049	1,028	2,796	1,065	1,038

Pour le sucre, la valeur de la parenthèse est celle de la densité au sommet du tube osmotique.

⁰ 0,148	1,009	1,032	⁰ 1,546	1,091	1,302
0,436	1,029	1,082	2,915	1,139	1,679
1,197	1,071	1,274	2,948	1,141	1,681

De plus, si la relation de Van't Hoff pour l'abaissement du point de congélation était exacte pour le sucre, on aurait

à —0,148	concentration	^{gr} 2,669	pour 100	au lieu de	^{gr} 2,627
à —0,436	»	7,706	»	»	7,376
à —1,530	»	25,228	»	»	21,463
à —2,915	»	44,633	»	»	31,918

Il y a, entre les valeurs résultant de l'expérience et les valeurs calculées, des différences atteignant parfois une assez grande erreur relative; je ne peux admettre que ces différences soient dues à des erreurs systématiques et je conclus que *les relations obtenues en négligeant la compressibilité des solutions doivent être rejetées.*

DISTRIBUTION DU SUCRE DANS UNE COLONNE DE SOLUTION SUCRÉE.

Quelle que soit la loi de distribution du sucre dans une colonne de solution sucrée placée dans un tube osmotique, si l'on considère ce corps à l'état gazeux et seul dans le volume de sa solution, on doit trouver au niveau de l'eau pure, où sa force élastique = la pression osmotique : force élastique $\times$ volume spécifique = $R_s T$. D'après cette remarque et celle de la page 99, j'ai été amené à sup-

poser que ce corps est distribué dans le tube osmotique, comme s'il était seul, à l'état gazeux, et de telle sorte qu'à un niveau quelconque, sa force élastique $\propto$ son volume spécifique $= \frac{18,77}{18,696} R_s T$.

Pour vérifier cette hypothèse :

Je peux calculer, à une température T , la valeur de la hauteur osmotique, d'après la relation des tensions de vapeur de l'eau et de la glace.

Or, cette hauteur osmotique $= i R_s T \log_a \frac{S}{S_1}$, ce qui me permet de calculer S .

La hauteur osmotique $=$ aussi $i R_s T \frac{S}{D_m}$, d'où je peux déduire D_m .

La valeur de D_1 étant donnée par les tables, on peut aussi y trouver celle de D (en négligeant la compressibilité); on peut comparer D_m trouvé à la moyenne arithmétique de D et D_1 , ce qui permet de voir si D_m a une valeur acceptable. Il est certain que la moyenne arithmétique est un peu plus faible que la densité moyenne vraie.

Ab.	D_1 .	D_m .	D appr.	$\frac{D_1 + D}{2}$.	Différence.
0					
0,133	1,009	1,0105	1,009	1,009	0
0,137	1,009	1,0086	1,009	1,009	0
0,148	1,009	1,010	1,010	1,009	— 1
0,398	1,027	1,030	1,031	1,029	— 1
0,436	1,029	1,037	1,032	1,031	— 6
1,197	1,071	1,051	1,085	1,078	+27
1,530	1,090	1,111	1,119	1,105	— 6
1,546	1,091	1,116	1,121	1,106	—10
2,915	1,139	1,165	1,234	1,187	+22
2,948	1,141	1,172	1,238	1,190	+18

La dernière colonne donne en millièmes la différence entre la valeur approchée de la moyenne arithmétique des densités et la densité moyenne, calculée d'après l'hypothèse et les relations adoptées. Pour donner une idée de

la valeur de ces différences, je remarquerai que dans la cinquième expérience, en admettant $0^{\circ},4385$, on aurait eu une différence nulle; et je rappelle que $\frac{D_1 + D}{2}$ est plus faible que la vraie densité moyenne en adoptant S et S₁.

Les résultats expérimentaux vérifient donc l'hypothèse qui a été faite, au moins pour les solutions étendues.

Conséquence : *La pression osmotique n'est égale à la pression gazeuse qu'au niveau de l'eau pure.*

J'ai essayé de vérifier la même hypothèse avec les solutions de NaCl, KCl, KBr, mais les résultats ne sont pas en sa faveur. Avec NaCl :

$T_0 - T.$	D_m calculé.	$\frac{D + D_1}{2}$.
⁰ 0,618	1,021	1,009
0,067	1,031	1,014
2,068	1,048	1,028
3,545	1,054	1,041

Les différences sont encore plus grandes pour KCl et KBr.

Relation de M. Duhem; loi de Blagden. — Dans une colonne de solution sucrée, d'après les résultats précédents, la pression osmotique au niveau de l'eau pure égale la force élastique du sucre en haut du tube, plus le poids s du sucre existant dans le tube osmotique (section 1).

D'autre part, elle est égale au poids total s + c du sucre et de l'eau du tube osmotique; d'où la force élastique du sucre en haut de la colonne osmotique est égale au poids de l'eau soulevée c (en négligeant la colonne de vapeur déplacée), d'où

$$H = iR_s T \text{Log} \frac{c + s}{c} = iR_s T \text{Log}_n \left(1 + \frac{s}{c} \right).$$

En prenant le premier terme du logarithme et en con-

fondant $\frac{S}{C}$ avec $\frac{S}{E}$ au sommet, on retrouverait la relation de M. Duhem, pour l'abaissement du point de congélation.

Les résultats expérimentaux sur le sucre porteraient à croire que la relation de M. Duhem est plus approchée que celle de Van't Hoff et que la mienne; il n'en est rien.

En effet, on peut remarquer que plus R_s est grand, c'est-à-dire plus le poids moléculaire est faible, plus $\frac{S}{S_1}$ est petit et, par suite, plus la relation que j'ai donnée devient approchée.

Exemple : l'acide acétique, dont les solutions très étendues ont les propriétés des solutions sucrées.

Remarques sur les solutions de sucre dans l'eau. — Jusqu'à une concentration d'environ 25 pour 100, ces solutions ont les propriétés très approchées suivantes :

$$K = 1 \quad \text{et} \quad \frac{dD}{dS} \quad \text{ou} \quad \frac{D-1}{S} = \text{const.}$$

$$\frac{dc}{dv} = 0 \quad \text{et} \quad \Theta = 0.$$

Dans une colonne de solution, le sucre est distribué comme un gaz parfait.

Les solutions de sucre dans l'eau sont donc des mélanges dans lesquels les constituants gardent des propriétés physiques invariables; on peut en conclure que le dissolvant et le corps dissous ne présentent entre eux aucune liaison et gardent les mêmes états physique et chimique, quelle que soit la dilution : l'état physique du corps dissous étant analogue à celui d'un gaz parfait.

Autres solutions. — Il est permis de penser qu'un certain nombre de solutions aqueuses ont les mêmes propriétés que les solutions de sucre; mais un grand nombre présentent des propriétés très différentes. Au point de vue de la congélation, les premières seront caractérisées

par un coefficient $i = 1$; pour les autres, i est différent de 1.

Chez ces dernières, le corps dissous peut avoir un état physique ou chimique très différent de celui qu'il a hors de la solution; il peut en outre présenter des liaisons avec le dissolvant: c'est sur cet état et sur ces liaisons qu'on a émis des hypothèses bien différentes.

On peut concevoir que, dans certaines limites, cet état et ces liaisons ne changent pas ou ne subissent que des variations très faibles avec la dilution; la chaleur de dilution sera petite comparée au travail osmotique, i sera peu variable: c'est le cas des solutions étendues de NaCl, KCl, KBr.

Le contraire existe certainement dans les autres solutions que j'ai étudiées, et cela dès la plus petite concentration; pour ces solutions, i étant très variable, la relation de Van't Hoff est presque inutile.

VALEUR LIMITE DE L'ABAISSMENT DU POINT DE CONGÉLATION.
HYPOTHÈSE D'ARRHÉNIUS.

La valeur limite du coefficient d'abaissement moléculaire est indépendante de la manière dont on exprime la concentration, si le poids limite de la solution est le même. Voici cette valeur limite pour les corps que j'ai étudiés, et correspondant à 100^{gr} de solution :

NaCl.....	34,28	BaCl ²	50,5	C ¹² H ²² O ¹¹ ..	18,77
KCl.....	34,16	CaCl ²	51,8	C ² H ⁴ O ² ..	18,5
KBr.....	34,82	K ² SO ⁴	48,45	C ² H ² O ⁴ ..	33,95
		H ² SO ⁴	47,20		
		Ph(AzO ³) ² .	47		

Ces résultats montrent que :

- 1° Le coefficient limite d'abaissement moléculaire n'est pas le même pour les corps de même constitution;
- 2° Les matières organiques n'ont pas toutes un coeffi-

cient d'abaissement moléculaire limite voisin de 18,5.

D'après Arrhénius, à la limite extrême de dilution :

1° Les corps électrolytiques seraient entièrement dissociés en leurs ions ;

2° Ces ions auraient même pouvoir d'abaissement du point de congélation.

Cette deuxième hypothèse est en désaccord avec les résultats ci-dessus. Quant à la première, ces résultats ne sont pas suffisants pour permettre d'en discuter la validité : on pourrait en effet supposer (comme pour les effets capillaires, d'après Valson) que chaque ion possède un pouvoir d'abaissement propre, indépendant des ions qui existent avec lui dans la molécule ; en un mot, que chaque ion a un *module spécial* d'abaissement. Alors, l'abaissement moléculaire limite d'un corps serait égal à la somme des abaisséments des ions de sa molécule.

Je remarquerai que, si les faits venaient vérifier cette supposition, la première hypothèse d'Arrhénius ne serait pas forcément une réalité, mais elle serait acceptable, car elle serait une représentation fidèle des faits.

Les partisans des hypothèses d'Arrhénius croient trouver un appui en leur faveur, dans la forme particulière des courbes des abaisséments moléculaires, indiquant un coefficient décroissant, quand la concentration croît à partir de zéro, et, par suite, une dissociation d'autant plus petite que la masse d'eau agissant sur chaque molécule dissoute devient plus petite ; on verra plus loin que ce fait n'a pas la valeur qu'on lui attribue.

LOIS DE RAOULT SUR LES ABAISSEMENTS MOLÉCULAIRES LIMITES.

Les abaisséments moléculaires limites que j'ai obtenus ne peuvent être comparés à ceux faisant l'objet des lois de Raoult : ils n'ont pas la même signification.

Les abaissements considérés par M. Raoult sont déterminés empiriquement et d'une manière arbitraire : leur valeur s'obtient en prolongeant jusqu'à l'axe des ordonnées la portion de la courbe des abaissements moléculaires aux points où elle se *confond sensiblement avec une droite*.

Elle représente, d'après M. Raoult, l'abaissement moléculaire du corps dissous, en supposant que celui-ci conserve dans ses solutions infiniment diluées la constitution qu'il possède aux points où la courbe a été prolongée.

M. Raoult pense que les solutions très diluées ne peuvent donner cet abaissement moléculaire limite, parce qu'elles ont une constitution spéciale. A l'appui de cette hypothèse, il donne comme raison que, lorsque la concentration devient de plus en plus faible, la ligne des coefficients d'abaissement se relève vers l'axe des ordonnées et tend à lui *devenir tangente*, ce qui indique une dissociation, un accroissement de molécules agissantes (rapprochement avec l'hypothèse d'Arrhénius). Il est très admissible que beaucoup de corps en solution changent de constitution par la dilution, mais la raison ci-dessus est insuffisante : 1° il y a des solutions $\text{Pb}(\text{AzO}_3)_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, K_2SO_4 , où l'abaissement moléculaire décroît toujours quand la concentration augmente, quelle que soit la manière d'exprimer la concentration ; 2° l'existence d'un minimum d'abaissement moléculaire dépend, pour d'autres, de la manière d'exprimer la concentration : ainsi, si l'on exprime la concentration par le nombre de molécules dissoutes dans 100^{gr} de solution, la courbe de NaCl ne présente pas de minimum ; il y en a un vers — 2° si l'on considère l'abaissement de 1^{mol} dissoute dans 100^{gr} d'eau ; 3° si la molécule dissoute s'hydrate ou se dissocie, il faut, pour qu'il n'y ait pas d'arbitraire, exprimer la concentration par le nombre de grammes ou de molécules de sel anhydre existant dans un poids donné de solution.

En effet, la concentration exprimée en fraction de poids ne change pas avec la température; les changements opérés dans les molécules dissoutes n'en changent pas le nombre qui est le même que celui des molécules anhydres si l'on définit la molécule dissoute, dans le cas de dissociation, l'ensemble des produits de cette dissociation contenant les éléments d'une molécule anhydre, et dans le cas d'hydratation l'ensemble de la molécule anhydre et de l'eau combinée.

La courbe qu'on obtient pour les abaissements moléculaires en prenant le corps anhydre est la même que celle obtenue en supposant au corps un état quelconque, et, par suite, en lui supposant celui qu'il a réellement en solution, et qui est inconnu.

Elle donne donc bien, à chaque concentration, le véritable coefficient d'abaissement moléculaire.

Détermination du poids moléculaire d'une substance organique. — En appliquant la règle donnée par M. Raoult (p. 6), on trouve pour l'acide oxalique les résultats suivants :

à 0°, 045	$\mathcal{M} = 52,21$	à 0°, 461	$\mathcal{M} = 63,68$
0°, 174	$= 57,21$	0°, 915	$= 69,04$

Ces résultats sont très éloignés de 90 et ne permettent pas dans leur ensemble de choisir entre 90 et 45.

Cet exemple, donné par un des trois corps organiques étudiés, montre que la méthode cryoscopique n'est pas infailible pour fixer le poids moléculaire des substances organiques.

RÉSUMÉ DE CETTE THÈSE.

J'ai fixé expérimentalement les deux points suivants encore douteux :

1° Dans la solidification progressive et à température

constante des solutions salines aqueuses, la masse solide n'est pas une combinaison d'eau et de sel (cryohydrate), mais un mélange très intime de glace et d'un sel anhydre ou hydraté bien défini (*cryosel*);

2° Dans la congélation d'une solution à une température supérieure au point de formation de son cryosel, ce qui est solide est de la glace pure.

J'ai donné le principe d'une nouvelle méthode pour déterminer le point de congélation d'une solution saline, décrit l'appareil employé et le mode opératoire suivi.

Dans la comparaison de cette méthode avec la méthode usuelle, j'ai prouvé que cette dernière est appliquée d'une manière défectueuse.

Pour avoir, avec cette méthode, des résultats exacts, il faut que la température maximum corresponde à un régime permanent et que le thermomètre soit complètement soustrait au rayonnement.

J'ai montré que les erreurs systématiques de la méthode usuelle sont en rapport avec la forme de l'appareil cryoscopique et avec les conditions dans lesquelles on réalise la congélation.

J'ai fait des déterminations nombreuses du point de congélation de solutions étendues de onze corps.

D'après les résultats, ces corps forment quatre groupes distincts : 1° NaCl, KCl, KBr, $C^2H^4O^2$; 2° $C^{12}H^{22}O^{11}$; 3° K^2SO^4 , $Pb(AzO^3)^2$, $C^2H^2O^4$; 4° $BaCl^2$, $CaCl^2$, SO^4H^2 .

Dans le premier groupe, l'abaissement moléculaire varie peu jusqu'à -1° ; il prend ensuite un accroissement continu; dans le deuxième, l'abaissement moléculaire croît dès l'origine et très rapidement; dans le troisième, il décroît d'une manière continue, jusqu'à la formation du cryosel; dans le quatrième, il subit d'abord une diminution extrêmement rapide, puis, après un minimum, croît continuellement.

Les essais théoriques que j'ai faits sur les abaissements du point de congélation m'ont conduit :

1° A établir une relation entre les tensions de vapeur de l'eau et de la glace, relation non rigoureusement exacte, mais assez approchée pour donner des résultats très concordants avec l'expérience. Je l'ai appliquée au benzène, elle n'est pas applicable à l'acide acétique.

Cette relation m'a permis de montrer l'influence de la pression sur la température de fusion et j'ai été conduit à un cas d'équilibre entre l'eau sous ses trois états.

2° J'ai donné une relation entre les tensions de vapeur de l'eau, de la glace et d'une solution saline aqueuse, et un équilibre entre ces deux derniers corps et la vapeur d'eau.

J'en ai déduit une correction approchée à faire subir aux abaissements observés sous la pression atmosphérique.

3° L'étude des chaleurs de dilution m'a fait retrouver la formule de Kirchhoff. La discussion des chaleurs spécifiques des solutions et les travaux de M. Berthelot m'ont conduit à des relations simples et approchées du travail osmotique, dans les solutions étendues; j'ai comparé aussi les propriétés de certains corps en solution avec les propriétés des gaz parfaits.

4° Les recherches précédentes m'ont fait obtenir une relation générale de l'abaissement du point de congélation; dans un cas particulier, elle s'identifie avec une relation donnée par Dieterici. Je l'ai transformée pour l'appliquer aux solutions très étendues, et, dans un cas particulier, elle devient la relation de Kolacek et de Guldberg.

A cause du peu de précision dans la détermination des tensions de vapeur je n'ai pu vérifier d'une manière satisfaisante les conséquences auxquelles j'ai été conduit.

L'expérience m'a montré que le minimum d'abais-

sement moléculaire présenté par les solutions de SO^4H^2 , BaCl^2 , CaCl^2 ne correspond pas à un changement de signe dans la chaleur de dilution.

5° L'étude d'un équilibre osmotique déjà considéré par MM. Gouy et Chaperon, ainsi que par M. Duhem, m'a fait penser que la pression osmotique ne pouvait être confondue dans tous les cas avec la pression du corps dissous considéré à l'état gazeux.

6° J'ai établi que les solutions très étendues obéissant à la relation de Van't Hoff devaient avoir un abaissement du point de congélation proportionnel au poids du corps dissous dans 100^{gr} de solution, si l'on peut négliger les changements produits par la pesanteur dans la concentration des solutions.

Mais les résultats expérimentaux m'ont montré qu'on ne pouvait pas négliger généralement cette variation de concentration.

Ces mêmes résultats m'ont encore montré qu'on ne pouvait pas négliger la compressibilité des solutions et, par conséquent, que les relations établies avec cette supposition étaient inexactes.

7° J'ai été conduit à émettre l'hypothèse que le sucre dans ses solutions était distribué comme s'il était seul et à l'état de gaz parfait; les résultats m'ont prouvé que cette hypothèse était acceptable, et cela montre que la pression osmotique n'est égale à la pression gazeuse que dans le cas où l'eau supporte seulement la pression de sa vapeur.

8° Les résultats, peu nombreux, que j'ai présentés sur l'abaissement moléculaire limite du point de congélation sont cependant suffisants pour faire rejeter l'hypothèse d'Arrhénius, d'après laquelle les ions auraient même pouvoir d'abaissement du point de congélation.

Ils sont aussi opposés aux lois de Raoult.

9° Enfin l'exemple de l'acide oxalique montre que

toutes les substances organiques n'ont pas un abaissement moléculaire limite voisin de 18,5 et que la méthode cryoscopique n'est pas infaillible pour fixer le poids moléculaire des substances organiques.

Ce travail a été fait au Laboratoire de recherches physiques de la Sorbonne. J'y ai trouvé toutes les ressources matérielles nécessaires, avec de précieux conseils.

Je prie MM. Lippmann et Maneuvrier, Directeurs de ce Laboratoire, de vouloir bien agréer ma très vive reconnaissance.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 novembre 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 19 novembre 1895.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

BIBLIOGRAPHIE.

- ARRHÉNIUS, *Zeitschrift für physikalische Chemie* (Z.), p. 631; 1887, p. 491; 1889. *Annales de Wiedemann* (A. W.), t. LI, p. 93.
- BLAGDEN, *Annales de Chimie et de Physique* (A. P.), t. XII, p. 318.
- BOUTY, *Journal de Physique* (J. P.), 1895.
- BERTHELOT, *Mécanique chimique*.
- BINEAU (A. P.), 3^e série, t. XVIII, p. 237.
- BATTELLI (J. P.), t. VI; 1890.
- CHARPY, *Thèse sur les densités des solutions salines*.
- CLAUSIUS (A. W.), t. LXXIX, p. 516.
- DAMIEN, *Comptes rendus* (C. R.), t. CXII.
- DUHEM, *Travaux des Facultés de Lille*.
- DESPRETZ (A. P.), t. LXX, p. 49.
- DUFOUR, *Bulletin de la Société Vaudoise*.
- DE COPPET (A. P.), t. XXV et XXVI, 4^e série; (C. R.), 1894.
- DIETERICI (A. W.), 1889 à 1894.
- EYKMAN, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* (B.); 1892.
- FISCHER (A. W.), p. 400; 1886.
- FERCHE (A. W.), 1891.
- GERNEZ (C. R.), t. XCV et XCVII.
- GOUY et CHAPERON (A. P.), t. XIII et XIV; 1888.
- GULDBERG (C. R.), t. LXX.
- GUTHRIE, *Philosophical Magazine* (P. M.), 1875.
- JONES (Z.), 1892.
- JUHLIN (A. W.), p. 495; 1894.
- KIRCHHOFF (A. W.), 1858.
- KOHLRAUSCH (A. W.), 1895.
- KOLACEK (A. W.), t. XV; 1882.
- LEWIS, *Journal of chemical Society*, 1895.
- LOOMIS (A. W.), 1894.
- MORE (Z.), 1892.
- MOUTIER, *Encyclopédie chimique de Fremy*.
- MATHIAS (J. P.), 1889.
- NERST et ABEGG (Z.), 1894.
- OFFER (J. P.), 1895.
- PFAUNDLER (B.), t. X; 1877.
- PFEFFER, *Osmotische Untersuchungen*, 1877.

- PICKERING (*B.*), t. XXV, etc.
PONSOT (*J. P.*), 1895 (*C. R.*), 1894 et 1895.
RAOULT, *Progrès de la Cryoscopie*, 1889; (*C. R.*), 1892.
RUDORFF (*A. W.*), t. CXXII.
ROSENSTIEHL (*C. R.*), 1870.
RAMSAY et YOUNG, *Journal of chemical Society*, t. XLVII, etc.
SCHOLZ (*A. W.*), 1892.
TRAUBE (*B.*), 1892.
THOMSON (*P. M.*)₁, 1850.
THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen*.
VAN'T HOFF, *Mémoires de l'Académie des Sciences de Stockholm*,
14 octobre 1885.
WIEDEMANN (*Z.*), p. 241; 1888.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

De l'hydrolyse dans les solutions.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 novembre 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 19 novembre 1895.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

22040

Quai des Grands-Augustins, 56.